N° D'ORDRE
228

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri ROQUES
INGÉNIEUR A.-&-M.
LICENCIÉ ES SCIENCES

1re THÈSE : **Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonate.**

2e THÈSE : **Problèmes posés par l'optimalisation d'une unité chimique industrielle : cas du reforming catalytique.**

Soutenues le *1964 devant la Commission d'examen.*

M. le Professeur CAPDECOMME *Président.*
M. le Professeur MIQUEL
M. le Professeur MAURET
M. le Professeur GEZE *Examinateurs.*
M. le Professeur LAGASSE

PARIS
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE, 15

1964

N° D'ORDRE
228

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri ROQUES
INGÉNIEUR A.-&-M.
LICENCIÉ ES SCIENCES

1re THÈSE : **Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carbonique-eau-carbonate.**

2e THÈSE : **Problèmes posés par l'optimalisation d'une unité chimique industrielle : cas du reforming catalytique.**

Soutenues le *1964 devant la Commission d'examen.*

M. le Professeur CAPDECOMME *Président.*
M. le Professeur MIQUEL
M. le Professeur MAURET
M. le Professeur GEZE *Examinateurs.*
M. le Professeur LAGASSE

PARIS
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE, 15

1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546523_0004

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

ADMINISTRATION.

MM.	DURAND	Doyen.
	COMBES	Assesseur.

HONORARIAT.

MM.	CAMICHEL	Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
	CAPDECOMME	Doyen honoraire, Recteur honoraire.
	CHALAUD	Professeur honoraire.
	DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	DUPOUY	Doyen honoraire, Membre de l'Institut, Directeur Général honoraire du C.N.R.S.
	FOUCHE	Professeur Honoraire.
	GAUSSEN	Professeur Honoraire, correspondant de l'Institut.
	JACQUES	Professeur Honoraire.
	MIGNONAC	Professeur Honoraire.

PROFESSEURS.

MM.	VANDEL	Zoologie, Membre de l'Institut.
	CATHALA	Chimie Physique et Electrochimie.
	ESCANDE	Mécanique des Fluides, Membre de l'Institut.
	DUPOUY	Physique, Membre de l'Institut.
	CASTERAS	Géologie.
	BEDOS	Chimie.
	CAPDECOMME	Minéralogie.
	DUPIN	Radioélectricité.
	TEISSIE-SOLIER	Electrotechnique.
	NOUVEL	Biologie Générale.
	GALLAIS	Chimie.
	DURAND	Physique.
	FERT	Physique.
	DIEHL	Agronomie.
	COMBES	Calcul différentiel et intégral.
	LESBRE	Chimie Organique.
	BLAIZOT	Physiologie.
	BRUNEL	Physiologie Végétale.
	MORQUER	Cryptogamie.
	HURON	Mathématiques Appliquées.
	MARGULIS	Pédologie.
	TRICHE	Chimie analytique et Spectrographie.
	PASQUALINI	Mathématiques.
	LEDOUX	Zoologie appliquée.
	RIVALS	Agriculture.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

	PERRIER	Physique.
	MATHIS.	Chimie.
	ORLIAC	Géochimie et Minéralogie.
	LAFOURCADE	Physique.
	ANGELIER	Zoologie.
Mlle	DE FERRE	Botanique.
MM.	FARRAN	Minéralogie et Géotechnique.
	LAUDET	Physique théorique et Calcul numérique.
	SERFATY	Biologie animale.
	NOUGARO	Hydraulique générale et appliquée.
	LAGASSE	Electrotechnique.
	GARDY	Génie Chimique.
	BLANC	Physique nucléaire.
	BIREBENT	Electronique appliquée.
	VOIGT	Chimie minérale.
	LEREDDE	Botanique.
	LELUBRE	Géologie.
	TROCHAIN	Botanique.
	GOUYON	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BAYET	Physique.
	MASDUPUY	Chimie propédeutique.
	LALAGUE	Mathématiques générales.
	DESSENS	Physique du Globe.
	BOUIGUE	Astronomie.
	COUCHET	Physique.
	LEJEUNE	Chimie.
	LASCOMBES	Botanique.
	ASSELINEAU	Chimie Biologique.
	MAURET	Chimie systématique.
	AGID	Physiologie.
	GUMOWSKI	Professeur associé.

PROFESSEURS SANS CHAIRE.

MM.	LACROIX	Techniques agricoles.
	HAMANT	Botanique.
Mme	BRUNEL	Physiologie végétale.
M.	GAUTIER	Physique propédeutique.
Mlle	BERDUCOU	Physiologie végétale.
MM.	MARONI	Chimie.
	SECONDAT	Zootechnie et Hydrobiologie appliquée.
	MIQUEL	Chimie propédeutique.
	RAYNAUD Pierre	Physiologie animale.
	PICCA	Physique.
	PULOU	Minéralogie.
	LACOSTE	Electrotechnique.
	MERIC	Mathématiques Appliquées.
	BEETSCHEN	Biologie générale.
	REY	Botanique.
	CRUMEYROLLE	Mathématiques.
	CAMBOU	Physique.
	DAVID	Physique.
Mme	LEGAL	Zoologie.

MAITRES DE CONFÉRENCES.

MM.	BLANCHARD	Mathématiques
	COLIN	Physique.
	MONTEL	Chimie.

	COULON	Physique industrielle.
	JOURDHEUIL	Zoologie.
	BUGAREL	Génie chimique.
	MEDIONI	Psychophysiologie comparée.
	COULOMB	Physique.
	MASCART	Mathématiques.
	POMMIEZ	Mathématiques générales.
	SEVELY	Physique industrielle appliquée.
	THIRRIOT	Mécanique des Fluides.
M.	MIROUSE	Géologie.
Mlle	LAPEYRE	Mathématiques.
MM.	DAT	Mécanique des Fluides.
	PILOD	Physique.
	LARROQUE	Physique.
	BARRANS	Chimie.
	ZALTA	Chimie biologique.
	JEANNIN	Chimie minérale.

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT.

MM.	BOURSIN	Mathématiques.
	CEA	Mathématiques M.P.C.
	THENOZ	Minéralogie et Géotechnie.

SECRÉTARIAT.

M.	ARGILAS	Conseiller Administratif des Services Universitaires.

SOMMAIRE.

Pages

INTRODUCTION 12

PREMIÈRE PARTIE.

Etude statique des systèmes CO_2-H_2O-Carbonates.

I — 1. *Etude théorique du système CO_2-H_2O-Carbonate*

a) Généralités 15
b) Couple de variables $[Me^{++}]_T$, pH 19
c) Couple de variables $[Me^{++}]_T$, P_{CO2} 34

I — 2. *Valeurs numériques des constantes*

a) Constantes liées à la présence de CO_2 et de H_2O 37
b) Constantes liées à la présence des carbonates 42
c) Coefficients d'activités 58

I — 3. *Etude expérimentale des systèmes CO_2-H_2O-Carbonate*

a) Appareillage et techniques utilisées 59
b) Résultats expérimentaux obtenus avec les carbonates de calcium 70
c) Résultats expérimentaux obtenus avec le carbonate de magnésium 82

I — 4. *Etude du système en présence d'ions étrangers*

a) Point de vue théorique 88
b) Résultats expérimentaux 91

I — 5. *Conclusions de la première partie* 95

2e PARTIE.

Etude cinétique des systèmes CO_2-H_2O-Carbonates.

INTRODUCTION 97

II — 1. *Etude de la 1re chaine*

a) Position du problème 99
b) Etude expérimentale 100

II — 2. *Etude de la 2e chaine*
a) Etude théorique 109
b) Méthodes de détermination des constantes cinétiques 113
c) Valeurs numériques des constantes cinétiques..... 118
d) Etude critique de la méthode de Faurholt..... 123
e) Calcul du temps de réponse 128

II — 3. *Etude de la 3e chaine*
a) Rappels théoriques et travaux antérieurs 135
b) Etude expérimentale 144

II — 4. *Etude de quelques aspects du système complet*
a) Evolution par chute de la pression partielle de CO_2. 183
b) Evolution par évaporation 190
c) Précipitations de la couche superficielle..... 204
d) Influence sur la précipitation d'ions étrangers..... 212

II — 5. *Conclusions de la deuxième partie* 230

Bibliographie générale 232

NOTATIONS UTILISÉES.

$[x]$	Concentration de l'élément x.
(x)	Activité de l'élément x.
f_x	Coefficient d'activité de l'élément x.
π	Produit de solubilité d'un carbonate.
B	Produit de solubilité d'un bicarbonate.
H	Produit de solubilité d'un hydroxyde.
10^{ki}	Constante de dissociation.
C_i	Constante de vitesse.
Me^{++}	Cation divalent non explicité.
$[Me^{++}]_T$	Concentration en Me^{++} obtenue par un titrage volumétrique.
$[F.H]$	Ensemble des groupements provenant de l'hydratation du CO_2 dissous. Par définition $[F.H] = [CO_3H^-] + [CO_3^{--}] + [CO_2,nH_2O]$.
μ	Force ionique de la solution. $\mu = \frac{1}{2} \Sigma \nu_i^2 C_i$

INTRODUCTION.

Si l'on évalue l'importance d'un corps à son abondance dans la croûte terrestre, les milliers de kilomètres cube de sédiments calcaires qui existent de par le monde assurent certainement au carbonate de calcium une des toutes premières places.

Cette abondance n'est pas passive. Le cycle du carbonate de calcium ne s'est pas figé au moment de sa précipitation au fond des mers du secondaire. Il n'est pas d'eau naturelle qui n'en transporte peu ou prou. L'épuration d'un liquide aussi indispensable à l'activité humaine a donné naissance à une industrie dont l'importance tant sur le plan technique que sur le plan économique est considérable.

Le corollaire de cette dissolution se traduit par le développement d'un ensemble de phénomènes hydrologiques dont l'étude constitue une branche importante de la géologie.

Associé dès l'origine du monde à des corps aussi fondamentaux que l'eau et le gaz carbonique, il était inévitable qu'il se trouve impliqué dans l'ensemble confus des réactions chimiques d'où sont issues les premières cellules vivantes. Les physiologies végétale et animale offrent de multiples exemples du rôle fondamental que les solutions carbonatées jouent dans le métabolisme et la croissance des êtres vivants.

Le carbonate de calcium est un corps très important. Il est aussi un corps passionnant.

Le milieu réactionnel CO_2—H_2O—CO_3Ca, doublement hétérogène puisque les réactants se trouvent sous les trois états de la matière, le polymorphisme exceptionnellement riche du carbonate de calcium cristallisé, offrent au physico-chimiste un sujet d'étude particulièrement intéressant.

Nous avons choisi de l'aborder sous un angle assez particulier . celui des formations cristallines que la percolation des eaux naturelles édifie dans les cavités souterraines. C'était peut-être pour pouvoir associer un peu de poésie à un peu de science.

En fait ce choix nous a été imposé parce qu'il correspond à l'une des préoccupations que le C.N.R.S. a assigné au laboratoire souterrain édifié par ses soins dans la grotte de Moulis (Ariège) où ce travail a été effectué.

Un certain nombre de problèmes d'intérêt général pour l'étude des systèmes CO_2—H_2O—Carbonate, se posent ici de façon particulièrement nette : conditions d'apparition de l'aragonite, des car-

bonates de magnésium et des carbonates doubles, génèse de ce très curieux état cristallin que constituent les mondmilchs, vitesses de dépot de la calcite... entre autres.

Avant de pouvoir aborder avec efficacité ces points précis, il était nécessaire de disposer d'une étude solide des phénomènes de base : équilibres et cinétique des solutions carbonatées, et de données numériques correspondant à la plage de températures et de pressions partielles de gaz carbonique rencontrées dans ces conditions. La multiplicité des domaines où ces équilibres s'introduisent ayant pour contrepartie une grande diversité dans les techniques d'étude et dans les valeurs numériques des paramètres considérés, un effort de clarification et de classement s'imposait en premier lieu pour essayer de faire une synthèse des travaux venus d'horizons très divers : géologie, physiologie, minéralogie, ou industrie.

Nous avons essayé en tenant compte de ces impératifs d'aborder ce travail dans une optique de chimiste et de faire une étude très classique des équilibres et de la cinétique en introduisant un certain nombre d'éléments nouveaux, les formations de « complexes » en particulier.

Il ne nous appartient pas de juger du résultat mais nous pouvons assurer que cette recherche a été pour nous l'occasion d'un travail passionnant, et passionné, qui nous laisse le meilleur souvenir.

Il nous est particulièrement agréable de remercier ici tous ceux qui ont permis et encouragé ce travail :

Monsieur le Professeur Vandel, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire souterrain de Moulis, qui nous a toujours assuré les conditions matérielles de travail les plus satisfaisantes.

Monsieur le Professeur Capdecomme, Recteur Honoraire, Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Toulouse, qui a accepté d'examiner la partie minéralógique de notre mémoire et nous a fait l'honneur de présider la commission d'examen.

Monsieur le Professeur Miquel, de la Faculté des Sciences de Toulouse, qui a accepté de patronner ce travail et dont les conseils et les encouragements nous furent toujours si précieux.

Monsieur Mauret, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur du Département de Chimie à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, dont les suggestions nous ont beaucoup aidé pour la mise au point de ce travail.

Monsieur le Professeur Gèze de l'Institut National Agronomique dont nous avons souvent mis à contribution la connaissance étendue des phénomènes souterrains et dont les travaux sur les formations carbonatées ont été à l'origine de ce mémoire.

Monsieur le Professeur Orliac qui nous a réservé le meilleur accueil au laboratoire de minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Monsieur Gardy, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Institut de Génie Chimique de Toulouse qui nous a toujours très utilement conseillé.

Monsieur le Professeur Mélon, Directeur de l'Institut de minéralogie et cristallographie de l'Université de Liège dont nous avons beaucoup apprécié l'extrême complaisance et qui nous a fourni de nombreuses indications particulièrement précieuses.

Mademoiselle T. Pobeguin, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui nous a fait profiter de sa grande expérience de la minéralogie des formations carbonatées et des ressources de son laboratoire du Muséum. Ce travail dans sa partie minéralogique s'appuie en grande partie sur les publications de cet auteur.

Monsieur le Professeur Trichet, Directeur de l'Institut de Spectrographie de l'université de Toulouse qui nous a accueilli en plusieurs occasions dans son laboratoire.

Le Docteur R. L. Curl (actuellement à l'université de Michigan USA) dont, au cours de nombreux échanges de vue aussi passionnants qu'amicaux, nous avons pu apprécier l'immense savoir-faire, et l'érudition profonde. Ce travail lui doit beaucoup.

Nous tenons aussi à exprimer notre gratitude envers le personnel du laboratoire de Moulis, et plus spécialement envers Monsieur Caumartin son Sous-Directeur, Madame Galey, Mademoiselle Piquemal et Monsieur Vidal, dont les concours nous ont été particulièrement utiles.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE STATIQUE DES SYSTÈMES CO_2-H_2O-CARBONATES.

I. — 1 — ÉTUDE THÉORIQUE DU SYSTÈME CO_2-H_2O-CARBONATE.

a) — Généralités.

Nous passerons très rapidement sur les travaux théoriques antérieurs. L'histoire de la chimie des carbonates est faite d'étapes successives qui partant des constatations purement empiriques de Schloesing [1, 2] vont tendre à une description toujours plus précise et plus générale des phénomènes ioniques en jeux.

Successivement, l'introduction du pH comme indicateur d'équilibre, la substitution de la notion d'activité à celle de concentration, la prise en considération de l'influence des ions étrangers sur le bilan électrique de la solution viendront renouveller la question et constitueront les phases essentielles de cette évolution.

Ce sont les difficultés rencontrées journellement par les industries d'épuration d'eau qui ont constitué jusqu'à ces dernières années les bases de départ et les mobiles de la quasi totalité des recherches entreprises sur la chimie des carbonates. Actuellement les problèmes d'ordre géologique semblent avoir pris le relais.

L'aspect essentiellement pragmatique et avant tout utilitaire de ces recherches a laissé une empreinte profonde sur cet important chapitre de la chimie minérale : les notations lui sont particulières (degrés hydrotimétrique-TAC — TA — etc...), le désir de simplification toujours sousjacent, l'aspect physique du phénomène constamment présent (indice de saturation, CO_2 libre, CO_2 semi-combiné). La confrontation journalière avec la réalité expérimentale a été un ferment puissant qui a fait éclore une pléthore de mémoires et de théories souvent forts intéressants. La contrepartie de cette abondance est l'extrême complexité de cet ensemble de travaux qui, le plus souvent, s'ignorant les uns les autres, reprennent successivement les mêmes problèmes, remettent en cause ce qui a déjà été

établi et n'utilisent jamais les mêmes constantes numériques. Au premier abord l'ensemble paraît inextricable et est assez déprimant. L'essentiel de ces travaux a été publié en Anglais, en Allemand, et en Français.

Une étude qui se voudrait exhaustive de toutes ces théories constituerait à elle seule une thèse.

Cette synthèse a d'ailleurs été faite magistralement dans la thèse de Schmitt [47] dont elle constitue la partie essentielle. Il n'y a donc pas lieu de revenir la-dessus. Nous nous bornerons donc à dégager quelques idées générales et les grandes lignes des plus marquantes de ces théories au fil de notre exposé.

Comme tous les gaz, le CO_2 se dissout dans l'eau conformément à la loi de Henry, liant la pression partielle du gaz dans la phase gazeuse (Pco_2) à la concentration du gaz dissous dans la phase liquide (CO_2). Pour les faibles pressions considérées dans ce mémoire on peut confondre fugacité et pression partielle et utiliser :

(1) $$P_{CO_2} = D.(CO_2)$$

Le gaz dissous s'hydrate partiellement. Le degré d'hydratation n'a jamais été clairement défini aussi noterons-nous l'hydrate CO_2,nH_2O sans rien préjuger de son degré d'hydratation exact (*).

La fraction hydratée peut être liée à la fraction simplement dissoute par :

$$\frac{(CO_2,nH_2O)}{(CO_2)} = 10^{C}$$

Cet hydrate s'ionise en solution aqueuse en donnant les 2 ions qu'il est habituel de considérer comme issus de l'acide carbonique : CO_3H^- et CO_3^{--}.

L'expérience montre qu'en écrivant l'équation de première dissociation directement par rapport au CO_2 dissous, on obtient un pK parfaitement défini (**).

soit :

(2) $$\frac{(CO_3H^-)\,(H^+)}{(CO_2)} = 10^{-K_1}$$

La deuxième dissociation conduit à une équation analogue :

(3) $$\frac{(CO_3^{--})\,(H^+)}{(CO_3H^-)} = 10^{-K_2}$$

Schmitt [47] a vérifié expérimentalement que les 2 ionisations étaient simultanées.

(*) L'acide carbonique classique, CO_3H_2, a été préparé et isolé de façon certaine seulement dans l'éther anhydre à —30°C par Gelinos et Carotti [69]. Il se décompose spontanément au-dessus de —10°C.

(**) Nous pensons inutile de développer ici cette question que nous avons abordée dans une publication antérieure [75].

Nous sommes en milieu aqueux donc la dissociation de l'eau conduit à :

(4) $$(H^+)\,(OH^-) = 10^{-Kw}$$

Si l'on considère un carbonate de métal divalent, noté CO_3Me, son passage en solution fournit au système des ions Me^{++} en plus des ions déjà liés à la présence d'eau et de CO_2. Soit au total : CO_3H^-, CO_3^{--}, H^+, OH^- et Me^{++}.

Parmi tous les corps solides susceptibles d'être obtenus par combinaison de deux ou plusieurs de ces ions, celui dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions opératoires réalisées imposera la limitation de solubilité valable pour le système tout entier. Si l'on ne considère pour l'instant que le carbonate, le bicarbonate et l'hydroxyde il vient l'expression des 3 produits de solubilité :

(5) $$(Me^{++})\,(CO_3^{--}) = \pi$$

(5') $$(Me^{++})\,(CO_3H^-)^2 = B$$

(5'') $$(Me^{++})\,(OH^-)^2 = H$$

Eventuellement d'autres sels peuvent être à considérer comme des hydro-carbonates. (Cas de l'hydromagnésite $3CO_3Mg,\ Mg(OH)_2,\ 3H_2O$ par exemple).

Des degrés d'hydratation différents pour un même sel peuvent aussi conduire à considérer successivement plusieurs produits de solubilités.

Des travaux récents [22 et 68] ont par ailleurs suggéré la possibilité de formation de « complexes » (*) du type CO_3HMe^+ et CO_3Me libre. Cette dernière forme correspond à des molécules non engagées dans le réseau cristallin du carbonate solide et non ionisées. Ces molécules libres seront notées CO_3Me^o pour éviter toute confusion avec le carbonate solide cristallisé.

Cette introduction nous paraît extrêmement intéressante. Elle nous permettra en particulier de proposer des explications cohérentes pour un certain nombre d'observations expérimentales dont il sera question dans la deuxième partie de ce mémoire.

Il nous a donc paru utile d'essayer de développer une nouvelle théorie de l'équilibre du système CO_2-H_2O-Carbonate incluant ces complexes.

Ce sont ces développements que nous voudrions présenter tout d'abord dans ce premier chapitre.

Pour tenir compte de ces formations de complexes il faut donc introduire 2 nouvelles équations de dissociation :

(6) $$\frac{(CO_3H^-)\,(Me^{++})}{(CO_3HMe^+)} = 10^{-K_4}$$

(7) $$\frac{(CO_3^{--})\,(Me^{++})}{(CO_3Me^o)} = 10^{K_5}$$

(*) Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler de complexes dans l'acception que l'on donne généralement à ce terme en France, nous conservons la notation et l'appellation introduites par Greenwald [22].

Compte tenu de cette introduction la condition de neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$(8) \qquad 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] = 2\,[Me^{++}] + [H^+] + [CO_3HMe^+]$$

on dispose donc de 8 équations et de 9 inconnues. On peut donc décrire l'équilibre du système à l'aide de 2 paramètres choisis parmi ces 9 inconnues.

Des raisons de commodité font utiliser les 2 couples de variables :

— pH et $[Me^{++}]$ ou
— P_{CO_2} et $[Me^{++}]$

Nous substituerons à $[Me^{++}]$ la quantité de carbonate solubilisée, exprimée en mole par litre et notée $[Me^{++}]_T$ qui correspond à :

$$[Me^{++}]_T = [Me^{++}] + [CO_3Me^0] + [CO_3HMe^+]$$

et qui est aussi la concentration en cation obtenue par dosage puisqu'au cours de ce dosage le déplacement de tous les équilibres fait intervenir la totalité du cation présent, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve.

Le diagramme d'équilibre le plus général comportera donc une série de courbes lui conférant l'aspect de la figure 1.

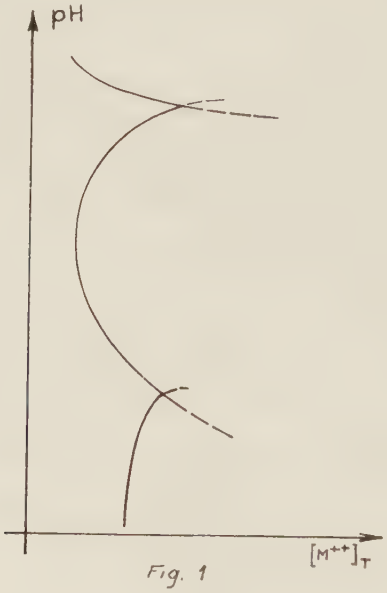


Fig. 1

— Aux faibles pressions partielles de CO_2, donc aux forts pH, $[OH^-]$ est très élevé et le produit de solubilité le plus rapidement atteint est celui de l'hydroxyde.

— Aux pressions partielles de CO_2 et aux pH moyens, le produit de solubilité le plus rapidement atteint est généralement celui du

carbonate. Ce cas est le plus fréquemment réalisé par les systèmes CO_2-H_2O-Carbonate rencontrés dans la nature.

— Pour les fortes pressions partielles de CO_2, donc les bas pH, l'ion CO_3H^- est très fortement prédominant devant l'ion CO_3^{--} et le produit de solubilité du bicarbonate peut être atteint et limiter le système.

Pour étudier les équilibres il est commode de considérer la phase gazeuse comme une source de CO_2 à pression partielle de CO_2 constante. Le CO_2 fourni au système s'hydrate, s'ionise et réagit sur les ions CO_3^{--} liés à la solubilisation du carbonate solide selon la réaction globale :

$$CO_2,nH_2O + CO_3^{--} \rightleftarrows 2\ CO_2H^- + (n-1)\ H_2O.$$

qui en réalité résulte de 4 réactions intermédiaires.

(A) $CO_2 + nH_2O + OH^- \rightleftarrows CO_2,nH_2O + OH^- \rightleftarrows CO_3H^- + nH_2O$

(B) $CO_2 + nH_2O \rightleftarrows CO_2,nH_2O \rightleftarrows CO_3H^- + (n-1)H_2O + H^+$

(C) $CO_3H^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{--} + H_2O$

(D) $CO_3H^- \rightleftarrows CO_3^{--} + H^+$

Les réactions (B) et (D) sont prédominantes aux bas pH, les réactions (A) et (C) aux hauts pH.

En solution, les ions CO_3H^- et CO_3^{--} proviennent donc indistinctement du CO_2 et du carbonate introduits. L'équilibre auquel on aboutit est le même si au lieu d'introduire le cation sous forme de carbonate on l'introduit sous forme d'hydroxyde ou de bicarbonate. Seule change alors la quantité de CO_2 empruntée à la source.

Il serait donc plus juste de parler du système CO_2-H_2O-bicarbonate-carbonate-hydroxyde, l'ensemble de ces corps étant indissolublement liés dans les équilibres du système considéré.

Du point de vue physique, la pression partielle de CO_2 fixe le rapport $[CO_3H^-]/[CO_3^{--}]$ et influe sur le pH du système (*). La valeur numérique du produit de solubilité du composé le moins soluble dans les conditions opératoires influe sur le pH et fixe la concentration limite du cation.

A partir de ces considérations générales nous allons examiner maintenant les équations d'équilibre pour les deux couples de variables dont il a été question ci-dessus.

b) — Etude du système CO_2-H_2O-CARBONATE avec le couple de variables pH-$[Me^{--}]_T$.

Physiquement, le système CO_2-H_2O-Carbonate est entièrement déterminé par la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et l'équilibre peut donc être décrit en calculant la quantité de métal

(*) On peut étudier l'évolution de ce rapport en fonction du pH. Cette question qui a été traitée en détail dans une publication antérieure [76] ne sera pas abordée ici.

solubilisé pour chaque valeur de cette pression partielle. Il est souvent plus intéressant, et plus pratique, d'étudier le système en utilisant le couple de variables pH-$[Me^{++}]_T$. Cela revient à un simple changement de variables quand le système est parfaitement équilibré vis-à-vis de la pression partielle de CO_2 appliquée et l'intérêt réside alors dans la commodité des mesures de pH.

En fait, l'usage de ce couple de variables a été imposé par les problèmes concernant les eaux naturelles circulant à l'air libre. Le plus souvent ces eaux ne sont équilibrées par aucune pression partielle de CO_2 bien définie, cependant qu'elles conservent par inertie une partie des caractéristiques qu'elles avaient quand, circulant encore dans le sol, elles étaient réellement en équilibre avec une pression partielle de CO_2. Cette méthode permet de se faire une idée des équilibres possibles. Tout ceci se justifie pratiquement par la lenteur des réactions et l'inertie des précipitations mais, ce n'est pas rigoureux.

Dans cette étude nous ne considèrerons que des systèmes en équilibre avec une phase gazeuse ayant une pression partielle de CO_2 parfaitement définie. Le pH explicité sera donc toujours lié biunivoquement à cette pression partielle de CO_2. Les solutions naturelles dont le pH et la pression partielle de CO_2 ne vérifient pas cette relation relèvent des questions de cinétique et seront envisagées à cette occasion.

Cette nécessité de passer par le pH, liée à l'impossibilité d'apprécier directement la pression partielle de CO_2 et aux difficultés rencontrées pour doser le CO_2 dissous avec précision, en particulier pour les faibles teneurs, a constitué pendant très longtemps le problème essentiel posé par l'épuration des eaux naturelles.

C'est dans cette optique qu'une multitude de travaux employant ces deux variables ont vu le jour. Le reproche général que l'on peut leur faire est d'avoir négligé systématiquement cet aspect cinétique et d'avoir voulu traiter des solutions qui ne sont pas à l'équilibre par les équations d'équilibre. Il est sorti de ces recherches une foule de théories plus ou moins complètes qui toutes portent l'empreinte de ces préoccupations industrielles d'épurations.

De cette profusion de travaux, qui souvent relèvent du procédé, quelques constructions plus solides ou plus étoffées émergent, certaines n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt historique. Il en est ainsi des travaux très connus de Tillmans [**13, 14** par ex.]. Le diagramme d'équilibre qu'il a donné fut pendant très longtemps universellement utilisé et on le retrouve encore quelquefois cité dans la littérature contemporaine. Il faut cependant remarquer la fragilité des bases sur lesquelles il a été établi. La partie expérimentale de ses travaux n'a été faite qu'à 17°C et les éléments de calculs utilisés aux autres températures proviennent d'une extrapolation assez discutable. Les mesures portent en fait sur le couple de variable (CO_2), $[Ca^{++}]$ et le diagramme $[Ca^{++}]$ en fonction du pH est obtenu par le calcul à partir

des données numériques admises alors et différant assez sensiblement des valeurs utilisées aujourd'hui. Quand d'autre part on reconnait l'impossibilité de faire des mesures de pH autrement qu'en ayant recours à des conventions au sujet desquelles l'unanimité n'est pas acquise, on ne peut que se montrer très réservé quant aux conclusions que ces diagrammes permettent d'avancer. A notre connaissance il n'y a jamais eu de travail expérimental donnant à la fois l'ensemble des paramètres du système, relevées dans des conditions parfaitement explicitées pour permettre leur reproductibilité.

Plus près de nous, Langelier [**16, 20**] et Franquin et Marecaux [**18**] ont proposé des solutions originales qui ont permis de résoudre avec une approximation très satisfaisante la plupart des problèmes industriels mais qui se révèlent insuffisantes dès que l'on veut approfondir un peu l'étude du système CO_2-H_2O-Carbonate.

On peut aussi citer la pléiade d'auteurs qui ont donné des calculs souvent fragmentaires mais en général intéressants sur ces systèmes (c.f. par exemple **23, 25** à **27**). Il faut insister sur le rôle de précurseur de Johnston et de ses collaborateurs qui ont parfaitement analysé dès 1915 l'aspect physique de tous ces équilibres mais qui n'ont malheureusement jamais utilisé dans leurs calculs la notion de pH.

Il est assez curieux de constater qu'il faut attendre 1954 avec M. Schmitt et C. Schmitt [**41**] pour avoir la première théorie générale de la solubilisation des carbonates. Toutefois ce travail ne tient pas compte des formations de « complexes ».

Nous ne nous attarderons pas sur cette masse de travaux très connus qui jusqu'à l'apparition des échangeurs d'ions ont constitué l'essentiel des idées sur lesquelles ont vécu toutes les industries d'épuration.

On peut leur reprocher parfois leur manque de rigueur, une terminologie et des unités spéciales consacrées par la pratique, une certaine indépendance vis-à-vis de la chimie classique.

Aucun ne tient compte des actions « complexantes » des cations présents et comme cela constitue une des directions essentielles de notre travail nous devons reprendre tous les calculs dans cette optique.

Nous ne considèrerons que le cas d'un carbonate de métal divalent.

Pour tous ces calculs, la relation de départ sera la condition de neutralité électrique de la solution que l'on peut écrire :

$$(8') \quad 2\,\frac{(CO_3^{--})}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{(CO_3H^-)}{f_{CO_3H^-}} + \frac{(OH^-)}{f_{OH^-}} = \frac{(H^+)}{f_{H^+}} + \frac{(CO_3HMe^+)}{f_{CO_3HMe^+}} + 2\,\frac{(Me^{++})}{f_{Me^{++}}}$$

1)Dans la zone où le système est limité par le produit de solubilité de la base : $H = (Me^{++})\,(OH^-)^2$, il vient immédiatement :

$$[Me^{++}] = H\,\frac{10^{2kw - 2pH}}{f_{Me^{++}}}$$

Dans cette zone le pH est suffisamment haut pour que (H^+) soit négligeable devant (OH^-) et pour que $[CO_3HMe^+]$ le soit devant $[Me^{++}]$; (8') devient :

$$(CO_3^{--})\left\{\frac{2}{f_{CO_3^{--}}}+\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}\right\}=2[Me^{++}]-\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}}$$

d'où

$$[CO_3Me^0]=\frac{10^{K_S}\,H\left\{2H\dfrac{10^{4K_w-4pH}}{f_{Me^{++}}}-\dfrac{10^{K_w-pH}}{f_{OH^-}}\right\}}{\dfrac{2}{f_{CO_3^{--}}}+\dfrac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}}$$

et

$$[Me^{++}]_T=H10^{2K_w-2pH}\left\{\frac{1}{f_{Me^{++}}}+\frac{10^{K_S}\left\{2H\dfrac{10^{2K_w-2pH}}{f_{Me^{++}}}-\dfrac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}}\right\}}{\dfrac{2}{f_{CO_3^{--}}}+\dfrac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}}\right\}\qquad(9)$$

2) Dans la zone où le système est limité par le produit de solubilité du carbonate $\pi=(CO_3^{--})\,(Me^{++})$ la relation (8') conduit à l'expression :

$$\frac{2\,\Pi}{(Me^{++})f_{CO_3^{--}}}+\frac{\Pi\,10^{K_2-pH}}{(Me^{++})f_{CO_3H^-}}+\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}}=\frac{10^{-pH}}{f_{H^+}}+2[Me^{++}]+\frac{\Pi\,10^{K_1+K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}$$

d'où

$$2[Me^{++}]^2+[Me^{++}]\left\{\frac{\Pi\,10^{K_1+K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}-\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}}+\frac{10^{-pH}}{f_{H^+}}\right\}-\frac{\Pi}{f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}+\frac{2}{f_{CO_3^{--}}}\right\}=0$$

dans cette équation :

$$\frac{\Pi}{f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2\,pH}}{f_{CO_3H^-}}+\frac{2}{f_{CO_3^{--}}}\right\}$$

est toujours > 0 donc le déterminant Δ est toujours > 0. Par ailleurs :

$$\left\{\frac{\Pi\,10^{K_1+K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}-\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}}+\frac{10^{-pH}}{f_{H^+}}\right\}$$

est dans tous les cas inférieur à $\sqrt{\Delta}$ et il y a une seule racine réelle soit :

$$[Me^{++}]=\frac{10^{pH-K_w}}{4f_{OH^-}}-\frac{10^{-pH}}{4f_{H^+}}-\frac{\Pi\,10^{K_1+K_2-pH}}{4f_{CO_3HMe^+}}+\sqrt{\left\{\frac{10^{-pH}}{4f_{H^+}}+\frac{\Pi\,10^{K_1+K_2-pH}}{4f_{CO_3HMe^+}}-\frac{10^{pH-K_w}}{4f_{OH^-}}\right\}^2+\frac{\Pi}{2f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}+\frac{2}{f_{CO_3^{--}}}\right\}}\qquad(10)$$

Pour les carbonates que nous considèrerons π est suffisamment grand pour que $[H^+]$ soit toujours totalement négligeable :

— aux forts pH parce que ce terme est infime en valeur absolue.

— au voisinage de pH = 7 et aux bas pH parce qu'il est toujours extrêmement faible devant les autres concentrations ioniques. Il n'en serait pas forcément de même dans ce dernier cas pour un carbonate notablement moins soluble.

Compte-tenu de cette correction l'expression (10) devient :

$$(10)' \qquad [Me^{++}] = \frac{10^{pH-K_w}}{4 f_{OH^-}} - \frac{\Pi 10^{K_4+K_2-pH}}{4 f_{CO_3HMe^+}} + \sqrt{\left\{\frac{\Pi 10^{K_4+K_2-pH}}{4 f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH-K_w}}{4 f_{OH^-}}\right\}^2 + \frac{\Pi}{2 f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{2}{f_{SO_4^{--}}}\right\}}$$

Cette expression est susceptible d'autres simplifications selon les valeurs du pH du système.

C'est ainsi qu'à pH < 9 l'ion OH^- est lui aussi négligeable et (10) devient :

$$(10'') \qquad [Me^{++}] = \frac{\Pi}{4}\left\{\sqrt{\frac{10^{2K_4+2K_2-2pH}}{f^2_{CO_3HMe^+}} + \frac{8}{\Pi f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{2}{f_{SO_4^{--}}}\right\}} - \frac{10^{K_4+K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}\right\}$$

Enfin à pH < 8,3, le terme $[CO_3^{--}]$ devient à son tour négligeable quel que soit le carbonate considéré et :

$$(10''') \qquad [Me^{++}] = \frac{\Pi}{4}\left\{\sqrt{\frac{10^{2K_4+2K_2-2pH}}{f^2_{CO_3HMe^+}} + \frac{8.10^{K_2-pH}}{\Pi f_{Me^{++}} f_{CO_3^{--}}}} - \frac{10^{K_4+K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}\right\}$$

Le calcul de $[CO_3Me^\circ]$ est immédiat et conduit à $[CO_3Me^\circ] = \pi\ 10^{K_5}$. Ainsi la concentration en molécules libres demeure constante tout le long de cette partie de la courbe d'équilibre et il vient :

$$(11) \qquad [Me^{++}]_s = \Pi 10^{K_5} + \frac{10^{pH-K_w}}{4 f_{OH^-}} - \frac{10^{-pH}}{4 f_{H^+}} + \frac{3\Pi 10^{K_4+K_2-pH}}{4 f_{CO_3HMe^+}} + \sqrt{\left\{\frac{\Pi 10^{K_4+K_2-pH}}{4 f_{CO_3HMe^+}} + \frac{10^{-pH}}{4 f_{H^+}} - \frac{10^{pH-K_w}}{4 f_{OH^-}}\right\}^2 + \frac{\Pi}{2 f_{Me^{++}}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{2}{f_{SO_4^{--}}}\right\}}$$

expression susceptible des mêmes simplifications que ci-dessus.

3) Dans la zone où le système est limité par le produit de solubilité du bicarbonate $B = (CO_3H^-)^2(Me^{++})$, les termes (CO_3^{--}), (OH^-) et (H^+) sont toujours négligeables et l'équation (8') devient :

$$\frac{(CO_3H^-)}{f_{CO_3H^-}} = 2\,[Me^{++}] + \frac{(CO_3HMe^+)}{f_{CO_3HMe^+}}$$

soit :

$$[Me^{++}]^{3/2} + [Me^{++}]\frac{10^{K_4}\sqrt{B f_{Me^{++}}}}{2 f_{CO_3HMe^+}} + \frac{1}{2 f_{SO_4^{--}}}\sqrt{\frac{B}{f_{Me^{++}}}} = 0$$

Dans cette expression le pH ne figure plus. En effet, la courbe $[Me^{++}] = f(pH)$ se réduit dans cette région à une droite parallèle à l'axe des pH.

L'abscisse à laquelle cette droite coupe l'axe de $[Me^{++}]$ peut être tiré de (11) après que cette équation ait été ramenée à la forme canonique en posant :

$$x = \frac{10^{K_4}\sqrt{B f_{Me^{++}}}}{6 f_{CO_3HMe^+}} + [Me^{++}]$$

ce qui conduit à :

$$(12) \qquad x^3 - x\frac{10^{2K_4} B f_{Me^{++}}}{12 f^2_{CO_3MMe^0}} + \frac{1}{2f_{CO_3^{--}}}\sqrt{\frac{B}{f_{Me^{++}}}} + \frac{10^{K_4}(B f_{Me^{++}})^{3/2}}{54 f^2_{CO_3MMe^0}} = 0$$

qui peut être résolue par la formule de Cardan puisqu'il n'y a qu'une racine réelle.

La correction relative à la formation de CO_3HMe^+ s'obtient immédiatement par :

$$[CO_3HMe^+] = \frac{10^{K_4}\sqrt{[Me^{++}] B f_{Me^{++}}}}{f_{CO_3MMe^0}}$$

La correction de molécules libres peut être effectuée à partir de la valeur de $[Me^{++}]$ ainsi obtenue par :

$$(13) \qquad [CO_3Me^0] = 10^{K_3 - K_2 + pH}\sqrt{[Me^{++}] . B . f_{Me^{++}}}$$

Cette expression montre que $[CO_3Me^0]$ diminue quand le pH diminue. La valeur de $[Me^{++}]_T$ pour le deuxième point de transition (intersection des courbes en π et en B) constitue donc une abscisse maximum pour la partie du diagramme de solubilité située en dessous du minimum de la courbe en π.

Remarquons que dans cette zone les ions CO_3^{--} étant rarissimes dans la solution, la quantité $[CO_3Me^0]$ a peu de chances d'être appréciable. L'allure est en fait celle de la figure 3 relative au diagramme d'équilibre du système CO_2-H_2O-CO_3Sr.

Précisons immédiatement que pour la gamme de pressions partielles de CO_2 et pour les carbonates considérés dans ce mémoire cette portion du diagramme de solubilité ne sera jamais atteinte car elle correspond à des pressions partielles de CO_2 beaucoup plus fortes que celles que nous envisagerons.

Les systèmes que nous rencontrerons par la suite seront limités dans leur immense majorité par le produit de solubilité du carbonate et cette portion du diagramme d'équilibre mérite de ce fait une étude plus approfondie. La limitation par le produit de solubilité de la base interviendra dans le cas du magnésium pour les plus faibles pressions partielles de CO_2.

Etude de la courbe en π.

Le tracé des courbes d'équilibre par la formule (11) exige que l'on opère par approximations successives puisque l'évaluation des coefficients d'activité suppose connu l'état du système à chaque pH, ce qui est justement ce que l'on cherche.

Dans une première approximation on peut supposer la force ionique nulle et tracer des courbes approchées, correspondant à l'expression simplifiée obtenue en prenant les coefficients d'activité égaux à 1.

La force ionique calculée à chaque pH à partir de ce résultat approximatif permettra l'évaluation des coefficients d'activité.

La relation d'équilibre complète peut alors être appliquée. La précision obtenue est suffisante pour qu'il ne soit pas nécessaire de refaire un deuxième cycle d'approximation.

Malheureusement les valeurs numériques de π que l'on rencontre dans la littérature pour CO_3Ca et CO_3Mg sont très variables et ne présentent pas de cohérence suffisante pour tracer le diagramme d'équilibre *à priori*. C'est la raison essentielle pour laquelle nous avons entrepris de relever expérimentalement ces diagrammes. Cette question capitale sera reprise en détails dans le prochain chapitre de cette étude.

Ce calcul correspond à l'équilibre de solutions saturées en l'absence de tout sel étranger. La formule est encore applicable en présence de sels non homoioniques et sans influence sur le pH (non hydrolysés) à condition qu'on les fasse intervenir dans le calcul de la force ionique.

L'équation d'équilibre montre que la courbe d'équilibre passe par un minimum pour $\dfrac{d[Me^{++}]_T}{dpH} = 0$

soit, en considérant comme constants les coefficients d'activité au voisinage du minimum :

(14) $$\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}} + \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} - \frac{3\Pi 10^{K_4+K_5-pH}}{f_{CO_3HMe^+}} = \frac{\left\{\frac{10^{pH-K_w}}{f_{OH^-}} + \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_4+K_5-pH}}{f_{CO_3HMe^+}}\right\}\left\{\frac{10^{-pH}}{4f_{H^+}} - \frac{10^{pH-K_w}}{4f_{OH^-}} + \frac{\Pi 10^{K_4-K_2-pH}}{4f_{CO_3HMe^+}}\right\} + \frac{\Pi}{f_{Me^+}} \frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}}{\sqrt{\left\{\frac{10^{-pH}}{4f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_4+K_2-pH}}{4f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH-K_w}}{4f_{OH^-}}\right\}^2 + \frac{\Pi}{2f_{Me^+}}\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}} + \frac{2}{f_{Me^+}}\right\}}}$$

qui peut être résolu graphiquement sous cette forme.

Appliquée au carbonate de calcium, cette formule peut être simplifiée en négligeant $[H^+]$.

La signification physique de ce minimum peut-être tirée de l'analyse du processus ionique. Partons de la condition de neutralité électrique :

$$2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] = [H^+] + 2\,[Me^{++}] + [CO_3HMe^+]$$

aux bas pH les ions H^+, OH^- et CO_3^{--} sont négligeables. Les quelques valeurs numériques de K_4 et K_5 que l'on connait pour les carbonates que nous étudierons ici laissent supposer que $[CO_3HMe^+]$ et $[CO_3Me^\circ]$ s'ils ne sont pas négligeables demeurent tout de même petits devant $[CO_3H^-]$ et $[Me^{++}]$ et l'on a en première approximation :

$$[CO_3H^-] \simeq 2\,[Me^{++}]$$

qui exprime que les ions CO_3H^- présents proviennent approximativement de moitié des ions CO_3^{--} introduits par le carbonate et de moitié du CO_2 fourni par la source selon le processus global :

$$CO_2,nH_2O + CO_3^{--} \rightleftarrows 2\,CO_3H^- + (n-1)\,H_2O$$

Aux forts pH par contre et en particulier au voisinage et au dessus du minimum de solubilité la concentration en ions OH^- n'est plus

négligeable vis-à-vis des autres concentrations ioniques. Les réactions :

$$CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons CO_3H^- + OH^- \qquad (C)$$

$$CO_3H^- + nH_2O \rightleftharpoons CO_2,nH_2O + OH^- \rightleftharpoons CO_2 + nH_2O + OH^- \qquad (A)$$

faisant intervenir l'ion OH^- prennent le pas sur celles qui font intervenir H^+, c'est-à-dire que prédomine la réaction des ions CO_3^{--} introduits par le carbonate non plus sur le CO_2 introduit par la source (ou ses produits d'hydratation et d'ionisation) mais sur le solvant lui-même.

Ainsi, quand le pH croit, une fraction elle-même croissante des ions CO_3H^- présents a une origine étrangère à la présence du CO_2 dans la phase gazeuse et uniquement lié au CO_3Me passé en solution.

A la limite, pour le système partiel H_2O-CO_3Me, tous les ions CO_3H^- formés le sont au dépend du CO_3^{--} introduit par le carbonate. Les réactions (A) et (C) sont les seules à envisager, en remarquant que si le système ne perd pas de CO_2 (Pression partielle de CO_2 équilibrante appliquée) la réaction (A) est extrêmement limitée par rapport à la réaction (C) puisque à ces forts pH le rapport $[CO_2]/[CO_3H^-]$ est infime. Les ions OH^- produits sont alors pratiquement en nombre égal aux ions CO_3H^- produits. C'est cet afflux massif d'ions OH^- qui assure le pH élevé de ce système partiel.

Minimum du système complet et système partiel ne sont pas identiques, comme on pourrait s'en assurer par le calcul. Toutefois ils sont extrêmement voisins et pour la commodité du raisonnement on peut pratiquement les confondre.

A cette approximation près, pour se placer sur la partie croissante de la courbe d'équilibre aux pH supérieurs au pH du minimum, il est nécessaire de produire encore plus d'ions OH^-. Ce n'est possible que si les réactions (A) et (C) sont encore plus déplacées vers la droite. Ceci nécessite un départ de CO_2 hors du système.

C'est ici que la notion de pression partielle de CO_2 considérée comme « source » de CO_2 prend toute sa valeur car ce CO_2 doit être *absorbé* par la source pour que le pH d'équilibre soit supérieur au pH du minimum de la courbe. C'est possible, sans que la pression partielle de CO_2 de la source soit nulle, dès que cette pression partielle devient inférieure à la pression sous laquelle le CO_2 est libéré par les réactions (A) et (C). Ce résultat peut aussi être atteint en ajoutant au système une certaine quantité de base libre.

Dans ce sens certains auteurs [**63**, **89**] ont pu étudier le système H_2O-carbonate-base. En raison de la valeur extrêmement faible qu'a la pression partielle de CO_2 équilibrante dans cette zone, le résultat pratique est à peu près équivalent. Toutefois cette pression partielle de CO_2 n'est pas nulle comme cette notation pourrait le laisser supposer et il semble préférable d'inclure cette étude dans celle du système complet.

D'une façon générale donc, la « source » de CO_2 augmente la quantité de CO_3Me solubilisée dans le système partiel H_2O-CO_3Me :

— aux pH inférieurs au pH du minimum en *fournissant* une quantité de CO_2. Ce CO_2 agit en transformant une partie plus ou moins importante des ions CO_3^{--} introduits par le carbonate en CO_3H^-

— aux pH supérieurs au pH du minimum en *absorbant* une quantité de CO_2. L'augmentation de solubilité est alors causée par la disparition du CO_3^{--} qui a fourni le CO_2 absorbé (et les ions CO_3H^- présents).

Précisons immédiatement que pour le CO_3Ca la pression partielle équilibrant le minimum de la courbe est de l'ordre de 10^{-7} atm. donc rigoureusement inabordable expérimentalement et irréalisable dans la nature. Pour le fer, le manganèse et le magnésium, le minimum n'a pas de réalité physique puisque le produit de solubilité de l'hydroxyde est atteint avant. Ceci n'a donc qu'une importance théorique (c.f. figures 4, 5 et 6).

En remontant dans l'échelle des pH, la pression partielle de CO_2 est constamment décroissante mais reste toujours positive. La quantité de CO_2 échangée, par contre, change le signe pour la valeur de la pression partielle de CO_2 qui correspond au système partiel CO_3Me-H_2O, valeur que l'on peut calculer.

En effet, si nous considérons comme positive une quantité de CO_2 fournie par la source :

$$Q_{CO_2} = \underbrace{[CO_2] + [CO_3H^-] + [CO_3^{--}] + [CO_3HMe^+] + [CO_3Me^0]}_{\text{Somme des groupements carbonés présents}} - \underbrace{[Me^{++}] - [CO_3HMe^+] - [CO_3Me^0]}_{\text{Somme des groupements carbonés introduits par le } CO_3Me \text{ solubilisé}}$$

Soit :

$$(15) \qquad Q_{CO_2} = \left\{ \frac{1}{f_{CO_2}} + \frac{10^{K_2 - pH}}{f_{CO_3H^-}} + 10^{K_1 + K_2 - 2pH} \right\} \frac{\Pi}{[Me^{++}] f_{Me^{++}}} - [Me^{++}]$$

et Qco_2 sera nul pour :

$$(16) \qquad [Me^{++}]_m = \sqrt{\frac{\Pi}{f_{Me^{++}}} \left(\frac{1}{f_{CO_2}} + \frac{10^{K_2 - pH_m}}{f_{CO_3H^-}} + 10^{K_1 + K_2 - 2pH_m} \right)}$$

en affectant l'indice m aux valeurs de $[Me^{++}]$ et de pH réalisées alors.

On peut rechercher comment varient les autres ions en fonction du pH, le long de la courbe de saturation :

1) Ion CO_3H^-.

La condition de neutralité électrique conduit immédiatement à :

$$(17) \qquad [CO_3H^-] = \frac{\left\{ \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_1 + K_2 - pH}}{f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH - K_w}}{f_{OH^-}} \right\} + \sqrt{\left\{ \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_2 + K_2 - pH}}{f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH - K_w}}{f_{OH^-}} \right\}^2 + \frac{8\Pi}{f_{Me^{++}}} \left\{ \frac{2}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{10^{K_2 - pH}}{f_{CO_3H^-}} \right\}}}{2 \left\{ 1 + 2.10^{pH - K_2} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} \right\}}$$

la discussion ne faisant apparaitre qu'une solution réelle.

La courbe est représentée en figure 2.

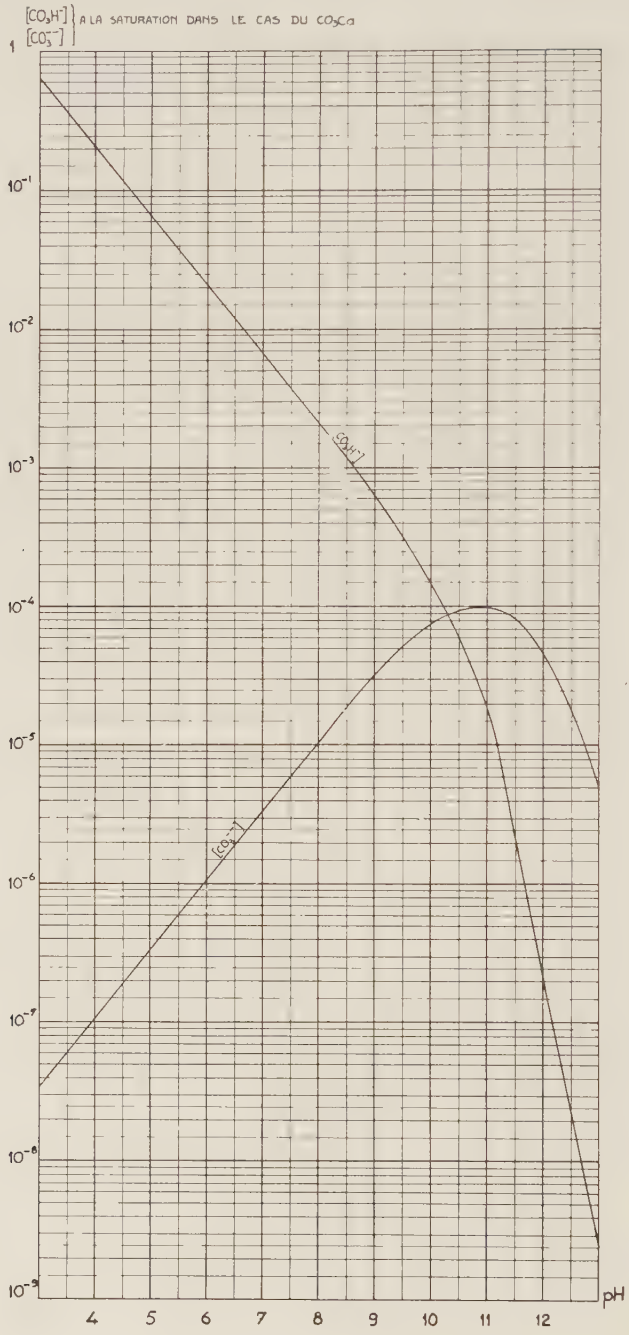


Fig 2

2) Ion CO_3^{--}.

La condition de neutralité électrique conduit immédiatement à

$$(18)\qquad [CO_3^{--}] = \frac{\left\{\frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_2-K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH-Kw}}{f_{OH^-}}\right\} + \sqrt{\left\{\frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{\Pi 10^{K_2-K_2-pH}}{f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH-Kw}}{f_{OH^-}}\right\}^2 + 8\Pi\left\{\frac{2}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}\right\}}}{2\left\{2 + 10^{K_2-pH}\frac{f_{CO_3^{--}}}{f_{CO_3H^-}}\right\}}$$

La discussion ne fait apparaitre ici encore qu'une solution réelle.

La courbe est représentée en figure 2, elle présente un maximum correspondant au minimum de solubilité du carbonate.

Il est intéressant de comparer les diagrammes de solubilités des carbonates de métaux divalents les plus courants.

La littérature ne donnant que de très rares et très fragmentaires valeurs numériques pour les pK des divers « complexes » considérés ici et des valeurs très imprécises par les divers produits de solubilité, les tracés que nous pouvons faire n'auront qu'une valeur indicatrice et permettront seulement de situer les différentes courbes les unes par rapport aux autres.

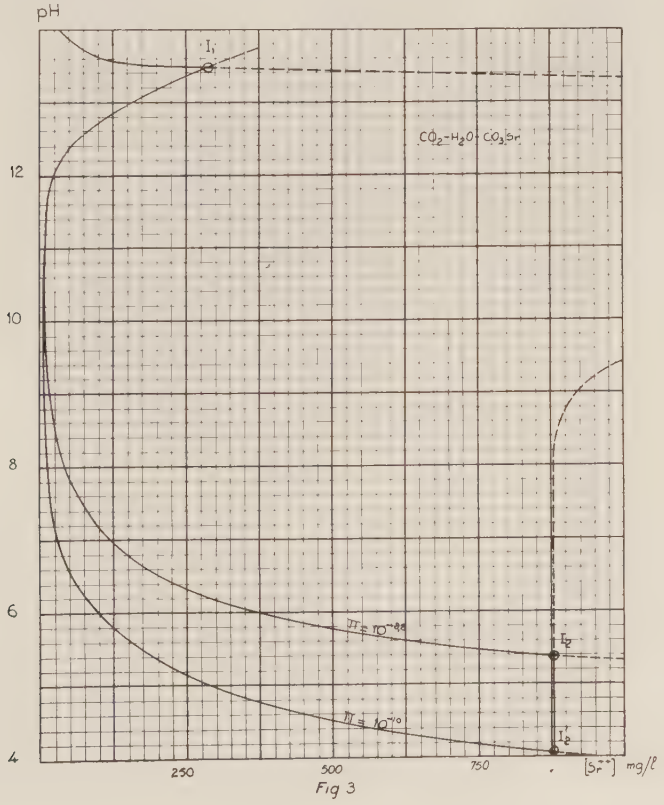


Fig 3

Parmi les métaux divalents, il n'y a guère que pour le strontium que l'on connaisse numériquement les trois produits de solubilité. Ce sera donc le seul pour lequel nous pourrons tracer approximativement un diagramme d'équilibre complet.

Ce tracé est donné en figure 3. Le produit de solubilité du carbonate n'étant pas connu avec certitude, le tracé de cette partie du diagramme a été fait pour les deux valeurs limites.

Voici, empruntées à Charlot [92], les valeurs numériques utilisées :

$$B = 10^{-5,7}$$
$$\pi = 10^{-8,8} \text{ à } 10^{-10}$$
$$H = 10^{-3,5}$$

Tous les diagrammes d'équilibres des métaux divalents ont même allure.

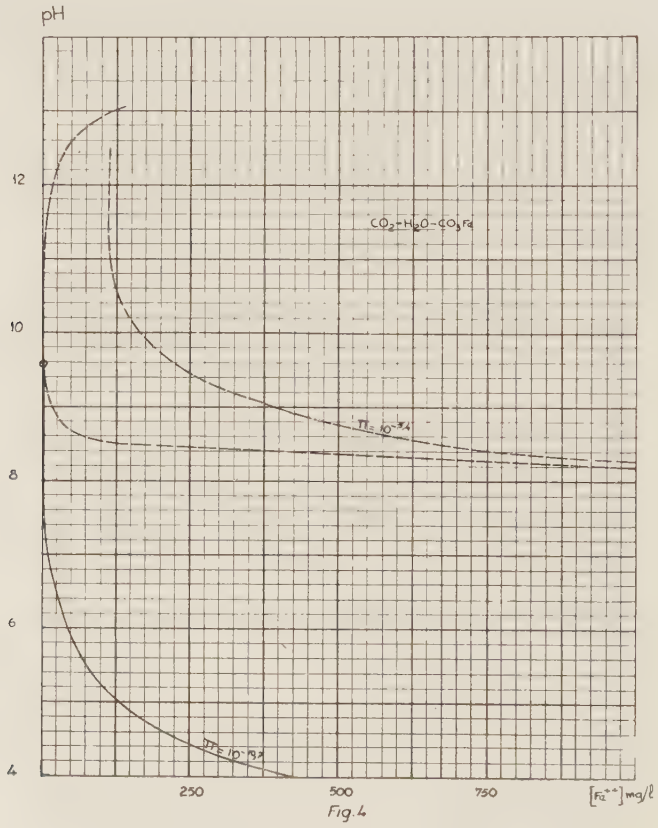


Fig. 4

La courbe en H forme toujours une barrière quasi horizontale dans la partie haute du diagramme. Quand H diminue, cette courbe

s'abaisse en conservant son allure. Très haute dans le cas du strontium, elle s'abaisse dans le cas du fer et du manganèse jusqu'au dessous du minimum de la courbe en π.

La courbe en π conserve toujours cette allure à minimum très accentué. Le minimum lui-même se déplace, en restant voisin de pH 10, quand π varie. La branche ascendante, correspondant aux pH supérieurs au pH du minimum, est pratiquement indépendante du métal (intervenant par sa concentration).

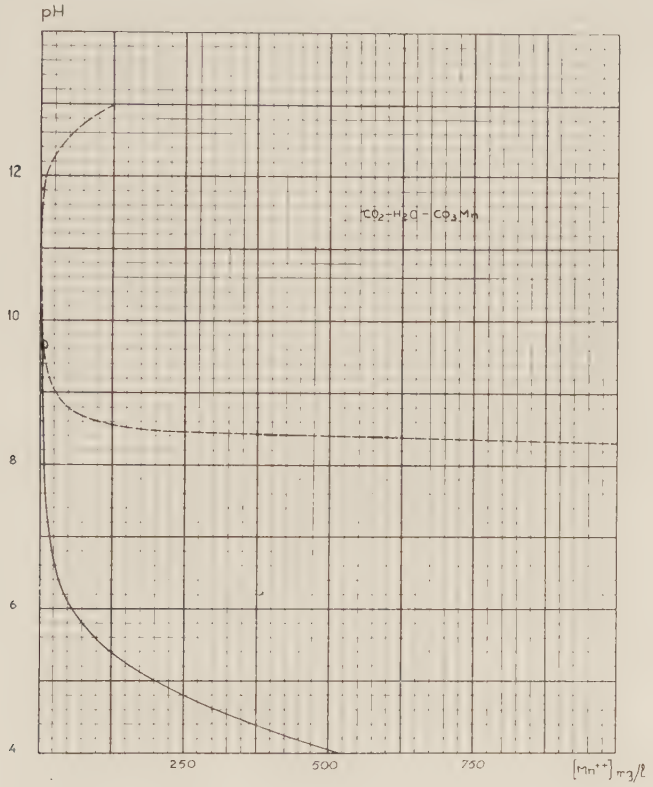


Fig 5

La valeur numérique de π intervient dans la partie correspondant aux pH inférieurs au pH du minimum de solubilité et au voisinage de celui-ci.

La courbe en B est pratiquement verticale aux pH < 8 où le rapport $[CO_3^{--}]/[CO_3H^-]$ est extrêmement faible. La valeur numérique de B fixe la position de cette barrière verticale. Aux métaux dont le bicarbonate est inconnu, correspondent des valeurs de B grandes ce qui rejette cette barrière verticale complètement à droite, le point d'intersection I_2 est rejeté vers des pH extrêmement bas, très difficiles ou même impossibles à réaliser pratiquement.

L'intérêt de ce diagramme est de rassembler les trois courbes dans le champ expérimentalement abordable.

Les diagrammes de tous les autres métaux divalents seront obtenus par des déplacements relatifs de ces courbes qui conserveront en gros la même allure.

Le fer et le manganèse peuvent se trouver dans les eaux naturelles. ils seront toujours en très faibles quantités vis-à-vis du calcium et du magnésium mais, il existe des phénomènes de cristallogenèse spécifiquement liés à leur présence.

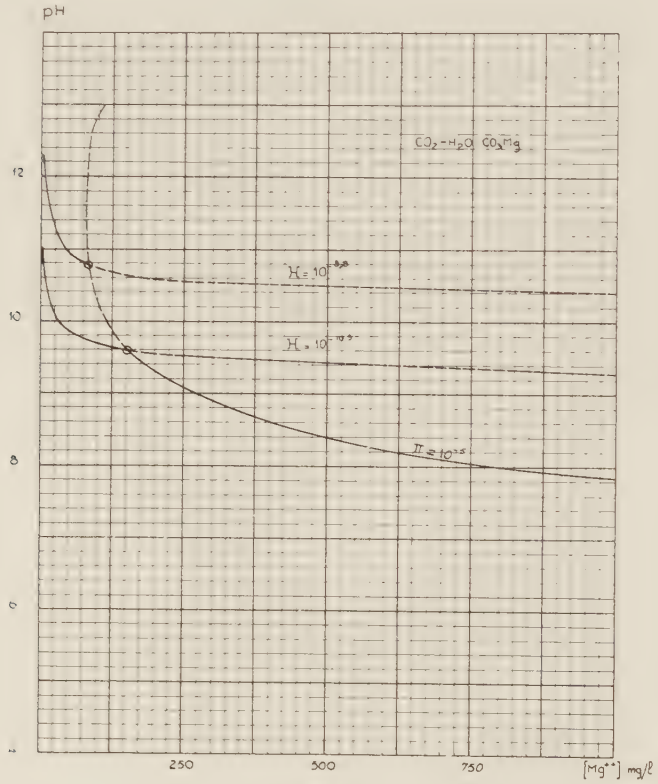


Fig. 6

Bien que pratiquement ils n'interviennent que comme homoioniques de CO_3Ca et agents « complexants », nous tracerons les diagrammes d'équilibre de leurs carbonates (Fig. 4 et 5).

La courbe en H est descendue très bas, elle prend le pas sur la courbe en π avant le minimum de solubilité.

La courbe en B est inconnue pour ces deux métaux comme dans le cas du calcium et du magnésium.

Les valeurs numériques utilisées sont tirées de Charlot [92].

Fe^{++}	?	$10^{-10,3}$ à $10^{-5,4}$	$10^{-13,7}$
Mn^{++}	?	$10^{-10,1}$	$10^{-13,4}$
	B	π	H

Le cas du fer est assez complexe : d'une part, parce que le produit de solubilité du carbonate n'est pas connu avec certitude, d'autre part parce que les phénomènes d'oxydo-réduction se superposant aux équilibres envisagés ici amènent à considérer aussi les équilibres vis-à-vis de Fe^{+++}.

La courbe en π de Fe^{++} a été tracée pour les deux valeurs limites fournies par la littérature. La plage d'incertitude est énorme.

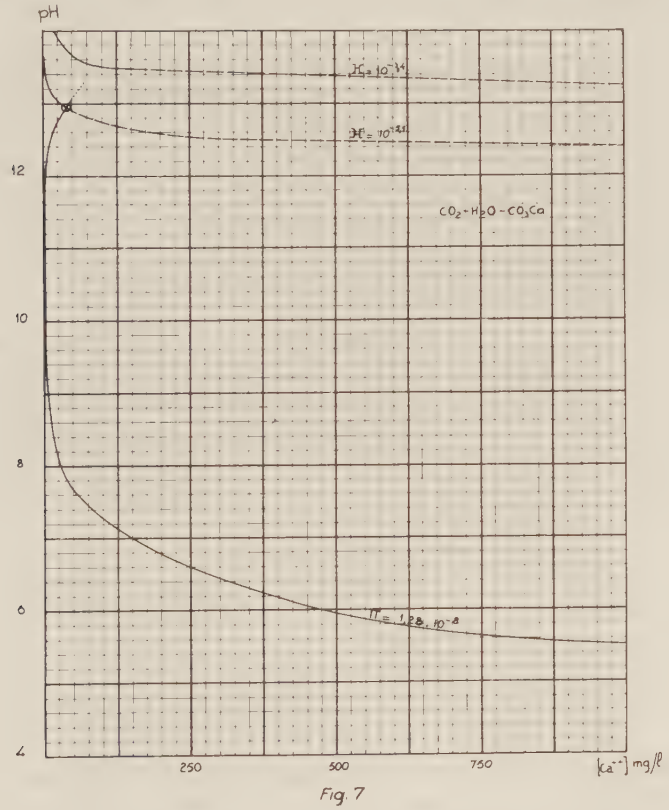


Fig. 7

Les cas du calcium et du magnésium seront envisagés en détails au prochain chapitre. Nous donnerons seulement ici (Fig. 6 et 7) des diagrammes d'équilibre construits avec des valeurs de produits de solubilités approchées pour avoir leur allure comparative.

c) — Etude du système CO_2-H_2O-carbonate avec le couple de variables $[Me^{++}]_T$, Pco_2.

Cette méthode d'étude qui fut mise en œuvre pour la première fois par Schloesing [1, 2] est historiquement la plus ancienne. Cet auteur, travaillant sur le carbonate de calcium, a établi expérimentalement la relation :

$$P_{CO_2}^{0,38} = 0{,}921\ [CO_3H^-]$$

A sa suite, Bodlander [3] aboutit à une expression analogue :

$$[CO_3H^-] = 12{,}69\ \sqrt[3]{K\ (CO_2)}$$

dans laquelle K dépend du cation considéré.

A ces résultats purement expérimentaux Johnston et ses collaborateurs [5, 6, et 9] ont donné quelques années plus tard un support théorique à peu près définitif.

Par la suite les divers auteurs qui ont encore utilisé ce couple de variables se sont presque exclusivement préoccupé de relever les courbes de solubilité. Ces travaux seront analysés dans le prochain chapitre à propos des valeurs numériques des produits de solubilité.

Les calculs que nous souhaitons développer ici procèderont du même désir de tenir compte des formations de « complexes » que ceux qui ont été établis précédemment. Ces expressions théoriques seront elles aussi confrontées aux résultats expérimentaux dans les chapitres suivants.

Comme précédemment nous distinguerons 3 domaines. Toutefois, le calcul que l'on peut effectuer dans la zone contrôlée par le produit de solubilité de la base conduit à des complications telles que les formules établies nous paraissent inutilisables sous cette forme. Nous préférerons donc tenir compte éventuellement des « complexes » par l'introduction de termes correctifs plutôt que de passer par ces formules générales.

Nous envisagerons donc immédiatement le cas de la zone médiane où la solubilité du système est contrôlée par le produit de solubilité du carbonate.

L'équation de neutralité électrique (8) devient :

$$\frac{2\,\Pi}{[Me^{++}]\,f_{Me^{++}}\,f_{CO_3^{--}}} + \frac{10^{\frac{K_2+K_1}{2}}}{f_{CO_3^{--}}}\sqrt{\frac{P_{CO_2}\,\Pi}{D\,[Me^{++}]\,f_{Me^{++}}}}\left\{1-\frac{10^{K_1}\,[Me^{++}]\,f_{Me^{++}}}{f_{CO_3^{--}}\,a_{H^+}}\right\} + \frac{10^{\frac{K_2+K_1}{2}-K_W}}{f_{OH^-}}\sqrt{\frac{D\,\Pi}{f_{Me^{++}}\,[Me^{++}]\,P_{CO_2}}} = \frac{10^{-\frac{K_2+K_1}{2}}}{f_{H^+}}\sqrt{\frac{P_{CO_2}\,f_{Me^{++}}\,[Me^{++}]}{D\,\Pi}} + 2\,[Me^{++}]$$

$[Me^{++}]$ peut s'exprimer en fonction de $[Me^{++}]_T$ mais l'expression ainsi obtenue conduit, après introduction dans (8) à une expression du quatrième degré impossible à résoudre directement.

On peut tourner la difficulté en résolvant (8) par rapport à $[Me^{++}]$ puis en calculant $[Me^{++}]_T$ à partir de la valeur de la pression partielle de CO_2 ainsi obtenue.

En posant : $x = \sqrt{\frac{\pi P_{CO_2}}{D}}$ et en négligeant les ions H^+ il vient :

$$(19)\qquad \underbrace{x^2\left\{\frac{10^{\frac{K_2-K_1}{2}}\left\{1-\frac{10^{K_h}[Me^{++}]f_{me^{++}}}{f_{co_3me^{++}}}\right\}}{f_{co_3=}\sqrt{[Me^{++}]f_{me^{++}}}}\right\}}_{A}+2x\underbrace{\left\{\frac{\Pi}{[Me^{++}]f_{co_3=}f_{me^{++}}}-[Me^{++}]\right\}}_{B}+\underbrace{\frac{\Pi 10^{\frac{K_1+K_2}{2}-K_W}}{f_{OH^-}\sqrt{[Me^{++}]f_{me^{++}}}}}_{C}=0$$

Dans cette expression :

1) $A = \frac{\{[CO_3H^-]-[CO_3HMe^+]\}(D\pi)^2}{P_{CO_2}}$ est toujours > 0 car $[CO_3H^-]$ est toujours grand devant $[CO_3HMe^+]$

2) $B = \frac{[CO_3^{--}]-[Me^{++}]}{P_{CO_2}}$ est toujours < 0 car $[CO_3^{--}]$ est toujours plus petit que $[Me^{++}]$

3) $C = [OH^-]$ est toujours > 0

Donc

— B est toujours > 0

et AC est toujours > 0

et par conséquent $B^2 - 4AC$ est toujours $< B^2$ quand le discriminant Δ est > 0 c'est-à-dire quand $[Me^{++}]_T$ est plus grand que $[Me^{++}]_T$ correspondant au minimum de la courbe d'équilibre médiane.

Dans ces conditions les deux solutions de cette équation sont réelles et correspondent à :

$$(20)\qquad x = \frac{\left\{[Me^{++}]-\frac{\Pi}{[Me^{++}]f_{co_3=}f_{me^{++}}}\right\}\pm\sqrt{\left\{\frac{\Pi}{[Me^{++}]f_{co_3=}f_{me^{++}}}-[Me^{++}]\right\}^2-\frac{\Pi\Pi 10^{-K_W+\frac{K_1+K_2}{2}}}{f_{OH^-}}\left\{\frac{10^{\frac{K_2-K_1}{2}}\left\{1-\frac{10^{K_h}[Me^{++}]f_{me^{++}}}{f_{co_3me^{++}}}\right\}}{f_{co_3=}\,[Me^{++}]\,f_{me^{++}}}\right\}}}{\frac{10^{\frac{K_2-K_1}{2}}\left\{1-\frac{10^{K_h}[Me^{++}]f_{me^{++}}}{f_{co_3me^{++}}}\right\}}{f_{co_3=}\sqrt{[Me^{++}]f_{me^{++}}}}}$$

$[Me^{++}]$ Mini correspond à $\Delta = 0$

soit : $$\left\{\frac{\Pi}{[Me^{++}]f_{co_3=}f_{me^{++}}}-[Me^{++}]\right\}^2=\frac{\Pi\Pi 10^{K_2-K_W}}{f_{OH^-}f_{co_3=}}\left\{\frac{1-\frac{10^{K_h}[Me^{++}]f_{me^{++}}}{f_{co_3me^{++}}}}{[Me^{++}]\,f_{me^{++}}}\right\}$$

qui peut être résolu graphiquement sous cette forme.

En fait, si théoriquement les deux solutions sont valables, la plus faible en valeur absolue cesse vite d'avoir une réalité physique puisque le système est assez rapidement limité par le produit de solubilité de la base.

L'expression [20] est susceptible des mêmes simplifications que celles qui ont été utilisées avec le couple de variables pH — $[Me^{++}]_T$.

En particulier avec les carbonates que nous considérons et pour les solutions correspondant à des pH < 8,3 il vient :

$$(21) \qquad P_{CO_2} = \frac{4D}{\Pi} 10^{K_1-K_2} \frac{[Me^{++}]^3 f_{Me^{++}} f^2_{CO_3^{--}}}{\left\{1 - \frac{10^{K_2}[Me^{++}] f_{Me^{++}}}{f_{CO_3^{--}}}\right\}^2}$$

et entre les pH de 8,3 et 9 :

$$(22) \qquad P_{CO_2} = \frac{4D}{\Pi} 10^{K_2-K_1} f^2_{CO_3^{--}} [Me^{++}] f_{Me^{++}} \left\{ \frac{[Me^{++}] - \frac{\Pi}{[Me^{++}] f_{CO_3^{--}} f_{Me^{++}}}}{1 - \frac{10^{K_2}[Me^{++}] f_{Me^{++}}}{f_{CO_3^{--}}}} \right\}^2$$

Dans la zone où le système est limité par le produit de solubilité du bicarbonate nous avons vu que les ions H^+, OH^- et CO_3^{--} étaient négligeables. La relation (8') devient alors :

$$\frac{1}{f_{CO_3^{--}}} \sqrt{\frac{B}{[Me^{++}] f_{Me^{++}}}} = 2[Me^{++}] + \frac{10^{K_2}}{f_{CO_3^{--}}} \sqrt{B [Me^{++}] f_{Me^{++}}}$$

Dans cette expression la pression partielle de CO_2 n'apparaît plus. Comme avec le couple de variables pH-$[Me^{++}]_T$ le calcul conduit dans cette zone à une limite d'équilibre à peu près indépendante de la pression partielle de CO_2.

La valeur correspondante de $[Me^{++}]$ vérifie :

$$(23) \qquad 2[Me^{++}]^{3/2} + [Me^{++}] \frac{10^{K_2}}{f_{CO_3^{--}}} \sqrt{B \cdot f_{Me^{++}}} - \frac{1}{f_{CO_3^{--}}} \sqrt{\frac{B}{f_{Me^{++}}}} = 0$$

soit $[Me^{++}]_B$ cette solution.

Compte tenu de $[CO_3Me^0]$ il vient :

$$(24) \qquad [Me^{++}]_T = [Me^{++}]_B + \frac{B\, 10^{K_3-K_1-K_2}}{P_{CO_2}} + \frac{\sqrt{B[Me^{++}]_B f_{Me^{++}}}\, 10^{K_2}}{f_{CO_3^{--}}}$$

Ici aussi $[Me^{++}]_T$ décroît pour des pressions partielles croissantes.

Certains résultats expérimentaux publiés par Mitchell [154] montrent (figure 14) que dans le cas du carbonate de calcium on entre dans cette zone pour des pressions partielles de CO_2 supérieures à 15 Atmosphères environ.

Pour terminer cette étude rappellons brièvement deux expressions remarquables dues à Johnston [5] et relatives au calcul des pressions partielles de CO_2 de transitions correspondant aux points d'intersection des diverses courbes élémentaires du diagramme d'équilibre.

— Au premier point de transition (intersection de la courbe en H et de la courbe en π).

$$H = (Me^{++})\,(OH^-)^2 = \frac{10^{2pH-2Kw}}{(CO_3^{--})_{T1}}$$

et $$[P_{CO_2}]_{T1} = \frac{\Pi D 10^{K_1+K_2-2Kw}}{H}$$

— Au deuxième point de transition (intersection de la courbe en π et de la courbe en B) il vient de façon analogue :

$$\left[P_{CO_2}\right]_{T_2} = \frac{B D 10^{K_1 - K_2}}{\Pi}$$

I — 2 — VALEURS NUMÉRIQUES DES CONSTANTES.

a) Constantes liées à la présence de CO_2 et H_2O.

Ce premier groupe de constantes a déjà fait l'objet d'une étude détaillée que nous avons publié précédemment [75]. Nous ne reprendrons donc pas cette question dans le détail et nous retiendrons seulement les courbes résumant l'évolution de ces diverses constantes en fonction de la température.

1) *Coefficient de dissolution du CO_2 dans l'eau.*

Cette constante ne semble poser aucun problème, les déterminations publiées concordent très bien, la courbe 8 donne ses variations avec la température.

Etant donné les faibles teneurs en sels étrangers au système habituellement rencontrées dans les eaux concourant à l'édification des cristallisations carbonatées, il semble que ce coefficient puisse être utilisé dans la quasi totalité des cas. Pour des eaux notablement plus chargées, les eaux de mer en particulier, on pourrait être amené à considérer des chiffres légèrement différents.

2) *Constantes de dissociation de l'acide carbonique.*

Le choix est ici plus délicat étant donné que de très nombreux auteurs ont publié sur cette question des résultats qui ne sont pas toujours exactement concordants.

A l'issue d'une revue critique de ces travaux nous avons proposé de retenir les valeurs reportées en figures 9 et 10.

Toutefois certains indices nous laissent supposer que ces chiffres seront peut-être à retoucher. En ce qui concerne K_1 en particulier nous avons déjà signalé [87 et 88] des petits décalages observés entre pressions partielles de CO_2 mesurées et calculées à partir de cette valeur. Pour lever le doute nous redéterminerons cette constante à partir de nos propres mesures dans le chapitre suivant.

A propos de la valeur de K_2 il convient de retenir un travail plus récent dû à Maronny [67]. Cet auteur travaillant à la réalisation d'une gamme cohérente de milieux tampons étalons pour mesures pHmétriques, a été appelé à étudier le tampon CO_3Li_2-CO_3HK-ClK et à ce titre à redéterminer K_2 avec précision.

Il donne pour K_2 les valeurs suivantes :

10,625 à 0°C
10,49 à 10°C
10,38 à 20°C
10,33 à 25°C

qui diffèrent assez sensiblement des chiffres que nous avons retenu.

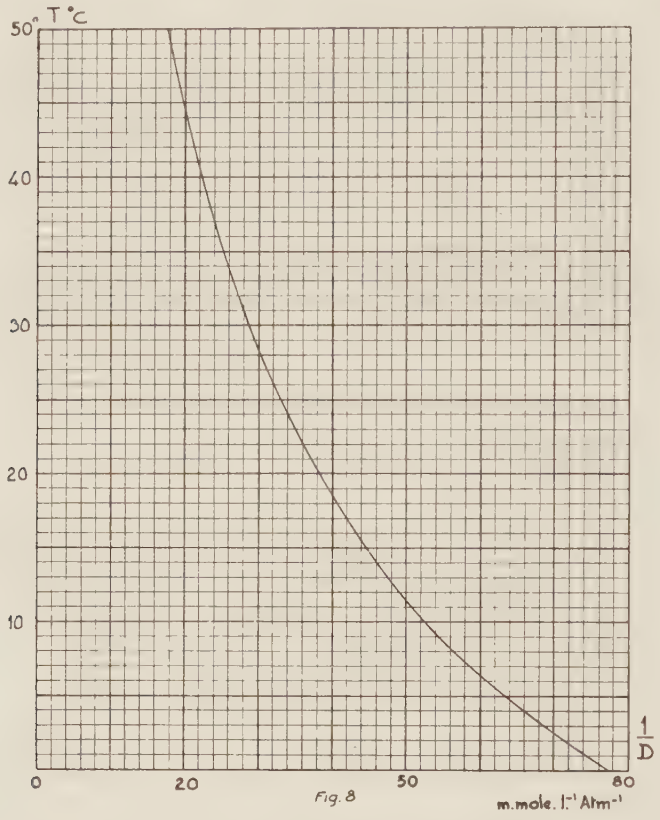


Fig. 8

Le fait qu'elles concordent très bien avec les valeurs les plus récentes données par NASANEN [31] et HARNED et SCHOLES [21] pèse en sa faveur, aussi pensons-nous qu'il est préférable de retenir ces chiffres plutôt que ceux que nous avons précédemment proposé.

Toutefois, indépendamment des résultats numériques, l'intérêt pratique de cette méthode est de définir à la fois une origine des pH et une valeur de K_2 *cohérentes* permettant de se placer, du point de vue expérimental, dans les meilleures conditions pour avoir un bon recoupement des calculs et des mesures. Il est regrettable cependant que les pH de ces tampons (voisins de 10) soient assez éloignés de la zone habituelle des mesures (7 à 8) ce qui n'est pas favorable à une bonne linéarité de l'échelle de mesure.

En fait, l'immense majorité de nos résultats expérimentaux se situera dans une zone de pH où une incertitude sur K_2 sera sans importance pratique cependant, si l'on veut remonter par le calcul jusqu'aux valeurs numériques des produits de solubilité, cela deviendra extrêmement gênant et l'on ne pourra donner de valeurs de π que par rapport à la valeur retenue pour K_2.

Nous utiliserons les valeurs numériques de Maronny dans tous les calculs de ce mémoire.

3) *Constante de dissociation de l'eau.*

Les valeurs retenues (courbe 11) sont celles qui sont universellement utilisées. Etant donné le faible intervalle de température considéré ici on peut admettre une variation linéaire de Kw en fonction de 1/T.

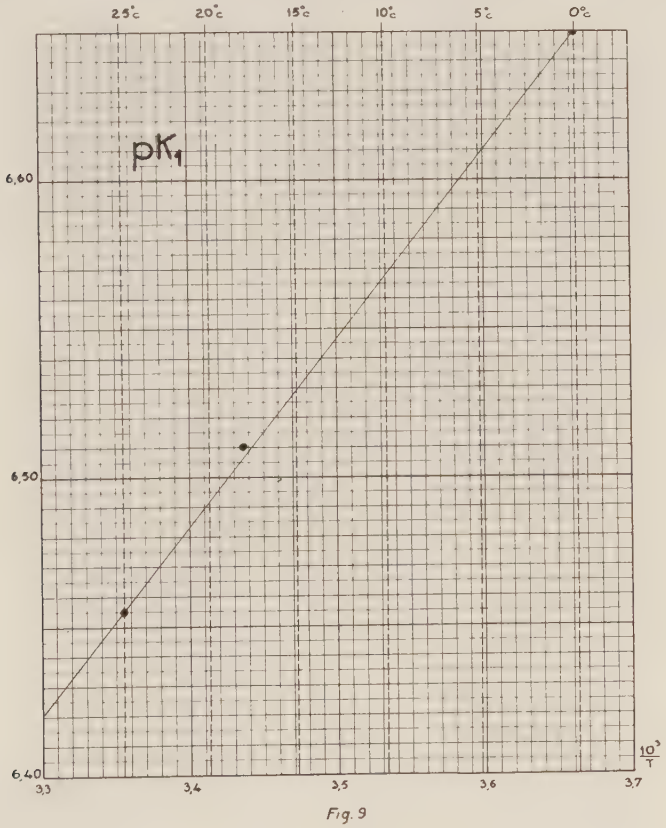


Fig. 9

b) Constantes liées à la présence des carbonates.

1) *Constantes de dissociation des complexes.*

A notre connaissance les seules valeurs numériques disponibles dans la littérature sont dues à Garrels-Thompson et Siever [68] et à Greenwald [22].

Greenwald qui a le mérite d'avoir mis en évidence la formation d'ions du type CO_3HM^- remarque que 2 réactions élémentaires sont compatibles avec l'apparition de ce « complexe ».

$$CO_3Me^0 + H^+ \rightleftharpoons CO_3HMe^+$$

et $$CO_3H^- + Me^{++} \rightleftharpoons CO_3HMe^+$$

Il pose donc deux équations de dissociation :

$$\frac{(CO_3Me^0)\,(H^-)}{(CO_3HMe^+)} = 10^{-K'_4}$$

et $$\frac{(CO_3H^-)(Me^{--})}{(CO_3HMe^-)} = 10^{-K_4}$$

On peut établir immédiatement une relation entre elles :

$$K_4 = K_5 + K_4' - K_2$$

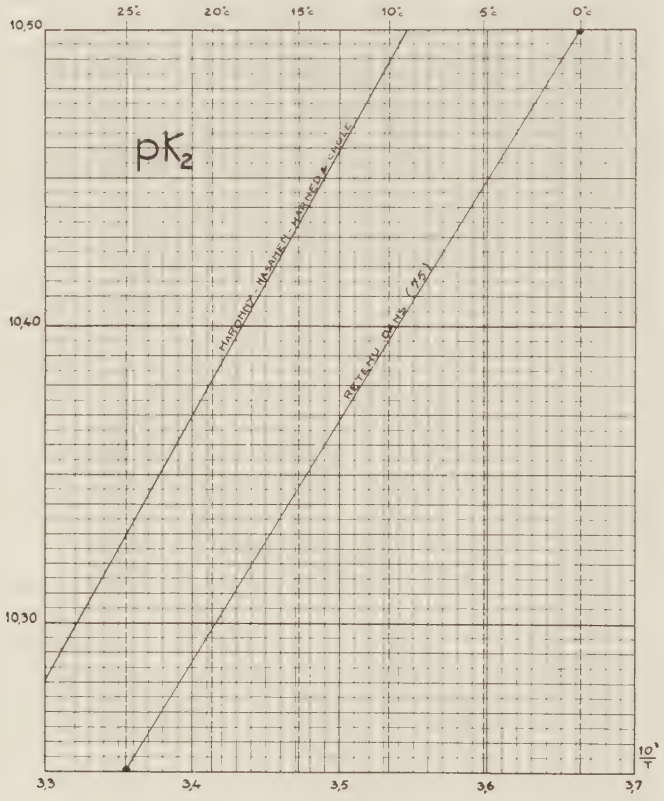


Fig. 10

A 22°C, il donne les valeurs numériques suivantes :

Cas du Calcium	0,80 ± 0,03	7,90	3
Cas du Magnésium ...	0,77 ± 0,02	8,50	2,37
	K_4	K'_4	K_5

Il est possible de mener tous les calculs en ne considérant que K_4 et K_5 aussi n'utiliserons-nous pas K_4'.

Garrels-Thompson et Siever travaillant sur des solutions se rapprochant des eaux de mer ont étudié les complexes formés en présence de Mg^{++} et Na^{+}. Ils donnent pour le magnésium à 25°C la valeur 3,4 pour K_5.

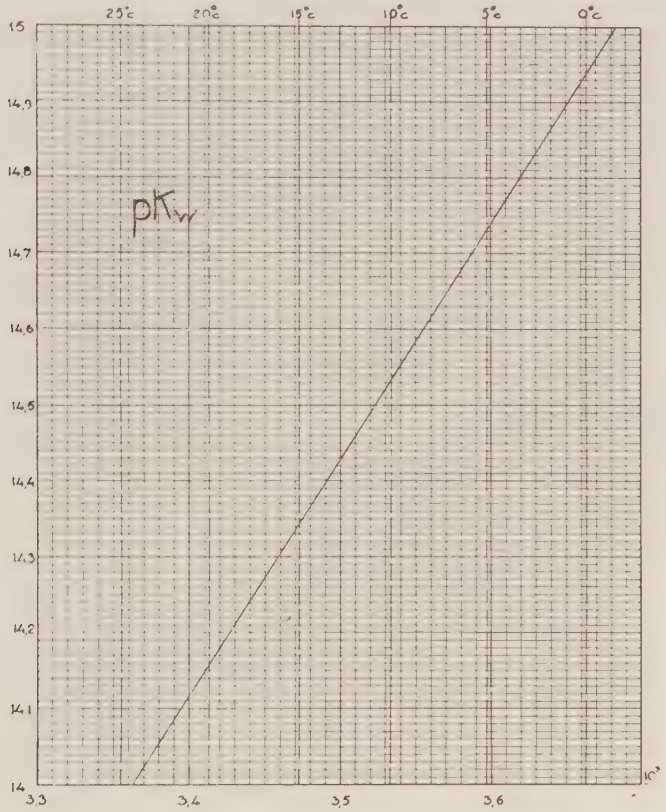


Fig. 11

Il faut aussi citer un travail de Silman [58] sur les complexes donnés par Cu^{++} à 25°C.

Pour ce cation, K_5 est considérablement augmenté puisqu'il atteint 6,77. Cet auteur signale que dans ce cas particulier d'autres complexes sont à envisager en particulier $Cu\ (CO_3)_2^{--}$ et $Cu\ (OH)_2CO_3^{--}$.

A notre connaissance ce sont les seuls travaux qui aient été publiés sur cette question.

2) *Valeurs numériques des produits de solubilité de CO_3Ca et CO_3Mg.*

Le produit de solubilité doit être considéré comme une notion limite. Il est bien connu, en effet, que la solubilité d'un sel dépend de la taille de ses cristaux. Dans le cas précis du CO_3Ca l'état de dispersion du sel dans une solution sursaturée peut varier dans d'énormes proportions. On connait des suspensions colloïdales [**90**] et [**93**], des précipités cryptocristallins [**44**] et toute la gamme des précipités bien cristallisés de tailles croissantes.

Les précipités du CO_3Ca adsorbent aussi très facilement les cations conduisant à des carbonates isomorphes (Pb^{++}-Ba^{++}-Sr^{++} pour l'aragonite Cd^{++}-Mn^{++}-Fe^{++}-Co^{++}-Mg^{++} pour la calcite).

Indépendamment de la formation éventuelle de sels doubles, ces adsorptions conduisent à des cristaux mixtes de substitution. L'expérience montre que bien peu de cristaux de CO_3Ca naturels sont exempts de telles traces d'éléments étrangers. Les propriétés physico-chimiques et en particulier la solubilité s'en trouvent évidemment perturbées.

Pratiquement on peut s'affranchir de ces restrictions en opérant sur des cristaux très purs pour les déterminations expérimentales du produit de solubilité et en s'appuyant sur le fait qu'au-dessus d'une certaine dimension des cristaux leur solubilité ne varie pratiquement plus. Mais il est bien évident que dans l'étude des solutions sursaturées naturelles qui sont à l'origine des édifices cristallins elles prennent toute leur importance et qu'elles doivent conduire à nuancer les conclusions auxquelles l'interprétation rigide des courbes de solubilité pourrait conduire.

Enfin le problème est encore compliqué par l'existence fréquente chez les carbonates de plusieurs variétés allotropiques, la série bien connue, calcite, aragonite, vatérite, CO_3Ca amorphe et carbonates hydratés, dont l'hexahydrate au moins s'obtient relativement bien [**44**], pour le CO_3Ca ; la série des carbonates diversement hydratés à 0, 1, 3 et 5 H_2O pour le CO_3Mg [**66**, **96**] sans oublier les carbonates basiques définis.

Ces divers sels ont, thermodynamiquement, chacun leur domaine d'existence propre mais il est fréquent que la stabilité de certaines variétés soit suffisante pour empiéter à l'état métastable sur le domaine d'autres variétés. C'est le cas en particulier pour la calcite et l'aragonite, on peut alors être conduit à considérer simultanément les deux produits de solubilité.

Précision enfin que, comme pour tous les sels, les calculs des produits de solubilité doivent porter de préférence sur des équilibres de dissolution si l'on veut éviter les sursaturations résiduelles où les apparitions de cristaux parasites appartenant à une autre variété cristalline, auxquels peuvent conduire les équilibres de précipitation.

Ces précipitations seront étudiées en détail dans la deuxième partie de ce mémoire.

La littérature ne fournit des valeurs numériques que pour un petit nombre de ces sels et encore convient-il de distinguer soigneusement ce qui est résultat brut d'expérience, en général solide et ce qui est calculé à partir de ces résultats, parfois de façon douteuse.

La méthode la plus simple pour déterminer les produits de solubilité consiste à mesurer la quantité de métal passée en solution dans un système CO_2-H_2O-carbonate en équilibre avec une pression partielle de CO_2 déterminée, en fonction de cette Pco_2 (ou de la teneur en CO_2 libre de la solution).

Tableau 12.

Auteur	Température (°C)	Pco_2 ou (co_2)
Cossa (1869)	7,5-28.0	737-754 mm. Hg
Schloesing (1872)	16	5×10^{-4} - 0,98 atm.
Engel (1888)	16	1 - 6 atm.
Mayer et Kleiner (1907)	16	50 à 300 mg/l CO_2
McCoy et Smith (1911)	25	0,06 - 25.4 atm.
Kendall (1912)	25,50,100	$3,69 \times 10^{-4}$ atm.
Tillmans et Heublein (1912)	17	0 à 200 mg/l CO_2
Wells (1915)	0-30	$3,02 - 3,27 \times 10^{-4}$ atm.
Johnston et Williamson (1916)	16	$3,16 \times 10^{-14}$ - $5,0 \times 10^{-4}$ atm.
Cavazzi (1916)	0-15	1,0 atm.
Bakström (1921)	9-35	744 - 777 mm. Hg
Kolthoff (1922)	18	2 à 130 mg/l CO_2
Mitchell (1923)	25	4 - 24 atm.
Kugelmass et Shohl (1924)	38	0,0263 - 0,1005 atm.
Haehnel (1924)	18	1 - 56 atm.
	18-55	56 atm.
Stumper (1925)	25	0,01 - 2,0 atm.
Kline (1929)	25	0,00031 - 0,9684 atm.
Frear et Johnston (1929)	25	0,00032 - 10,0 atm.
Miller (1952)	0-100	0 à 100 atm.
Schmitt (1955)		
Weyl (1959)	0-70	

Le tableau 12 extrait de Miller [**161**] et complété pour les travaux postérieurs donne un résumé des plus intéressantes de ces déterminations.

Schloesing [**136**] donne dès 1872 la première table de solubilite de la calcite (variété cristallographique non précisée mais qui peut être déduite du chiffre de solubilité dans l'eau pure qu'il donne à 16°C). Il couvre une gamme de pressions de CO_2 allant de 5.10^{-4} à 1 Atm. Ces résultats sont reportés sur la courbe 14.

Engel [**138**] la complète bientôt pour les pressions supérieures à 1 Atm. en même temps qu'il donne les premiers résultats [**139**] sur la dissolution de la nesquehonite CO_3Mg-$3H_2O$. Ces 2 auteurs ne donnent aucun calcul de produit de solubilité.

Signalons pour mémoire les mesures de Treadwell et Reuter [**141**] qui traitent un lait de chaux par un mélange air-CO_2 à 16°C. Leurs résultats se sont avérés complètement divergents de l'ensemble des autres travaux et il est inutile de les reproduire ici.

Mayer et Kleiner [**143**] reprennent les travaux de Schloesing et font agir un mélange air-CO_2 sur de la calcite en présence d'eau. Leurs résultats se superposent à peu près parfaitement à ceux de Schloesing et nous ne les reproduirons pas sur la courbe 14 pour ne pas la surcharger.

Mac Coy et Smith [**144**] opèrent à 25°C sur de la calcite fraîchement préparée à partir d'un mélange de $CO_3(NH_4)_2$ et $(NO_3)_2Ca$. Ils n'équilibrent pas le système par une pression partielle de CO_2 bien définie mais ils se contentent seulement d'introduire une certaine quantité de CO_2. L'équilibre atteint, ils dosent le Ca solubilisé par acidimétrie et le CO_2 libre présent en le précipitant par un mélange KOH-Cl_2Ba dont la potasse excédentaire est titrée en retour. La pression partielle équilibrante en est déduite par le calcul à partir de la loi de Henry. La précision avec laquelle la pression partielle de CO_2 est connue est donc médiocre. Les résultats numériques montrent que le deuxième point de transition (passage carbonate-bicarbonate) est atteint vers 15 atmosphères.

La valeur de π est calculée en utilisant pour coefficient de dissociation du $(CO_3H)_2Ca$ formé, la même valeur que celle d'une solution de $(CH_3\text{-}COO)_2Ca$ de même concentration obtenue par conductimétrie, approximation évidemment douteuse. Ils utilisent pour pK_1 6,517 (nous avons retenu 6,455 à 25°C) et pour pK_2 2 valeurs tirées de travaux antérieurs : 10,254 et 10,155 (retenu 10,33) ce qui les conduit à 2 valeurs possibles de π : $0{,}903.10^{-8}$ et $1{,}19.10^{-8}$.

Kendall [**145**] étudie la solubilité de la calcite, de l'aragonite et du carbonate précipité dans de l'eau bidistillée de conductivité $0{,}7.10^{-6}$ mho qu'il considère comme exempte de CO_2. En fait, quand on sait que le système partiel CO_3Ca-H_2O correspond à une pression partielle de CO_2 équilibrante de 10^{-7} atmosphère, on peut se demander si une eau pure de CO_2 a physiquement un sens et s'il peut garantir sa teneur à cet ordre de grandeur. Toutefois la courbe $[Ca^{++}]$ en fonction de la pression partielle de CO_2 étant fortement aplatie au voisinage de son minimum, le résultat peut être valable même si cette pression partielle de CO_2 est très mal définie en valeur absolue. Ces mesures ont eu l'intérêt historique de montrer que les diverses variétés allotropiques avaient des solubilités nettement différentes comme le tableau ci-dessous, extrait de son mémoire, le montre.

mg/l	Calcite	Aragonite	Précipité
100°C.....	17,79	19,02	18,10
50°C.....	15	16,17	15,10
25°C.....	14,3	15,28	14,45

Ce même auteur étudie aussi la solubilité de CO_3Ca en présence d'une atmosphère contenant $3{,}69.10^{-4}$ atm. de CO_2. Ces résultats (tableau 15) paraissent un peu faibles quand on les compare à ceux des autres auteurs. (Courbe 14).

Il y a une partie expérimentale à la base de la table très connue de Tillmans et Heublein [146] qui constitue un élément de travail intéressant (tableau 15). Ces auteurs traitent des eaux contenant du CO_2 par de la poudre de marbre. Après plusieurs jours l'équilibre est atteint et ils procèdent au dosage du CO_2 libre restant en solution et du CO_3Ca solubilisé. Le CO_2 libre est dosé par la soude par rapport à la phénolphtaléine. Le bicarbonate provenant de la solubilisation du carbonate est dosé par alcalimétrie vis-à-vis de l'hélianthine par ClH.

Les résultats expérimentaux donnent donc à 17°C le $(CO_3H)_2Ca$ (Noté CO_2 semi-combiné) en fonction du CO_2 libre demeurant en solution. Pour reporter ces résultats sur la courbe 14 et dans le tableau 15 nous avons calculé la pression partielle de CO_2 correspondant à ce CO_2 libre.

Ces premiers résultats sont entachés de l'imprécision inhérante aux méthodes de dosage utilisées et on peut aussi regretter que la poudre de marbre utilisée ne soit pas une variété allotropique bien définie.

La situation se présente différemment en ce qui concerne le calcul du pH d'équilibre qui en est tiré par la suite et d'où dérivent les courbes d'équilibre qui ont fait l'intérêt de ce travail.

Les auteurs en effet posent en principe que le CO_3Ca passé en solution est entièrement sous forme de bicarbonate et la première équation de dissociation les conduit immédiatement à :

$$\frac{(CO_3H^-)}{(CO_2)} = 10^{-K_1-pH}$$

$$\text{d'où} \quad pH = K_1 - \log \frac{(CO_3H^-)}{(CO_2)}$$

Si, à la suite des auteurs, on veut introduire dans la formule (CO_2) libre en mg/l et alcalinité en CO_3Ca en mg/l, cette expression devient :

$$pH = K_1 - \log \left\{ \frac{100}{2 \times 44} \quad \frac{CO_2 \text{libre mg/l}}{\text{Alc. } CO_3Ca \text{ mg/l}} \right\} \quad \frac{1}{f_{CO_3H^-}}$$

Les auteurs donnant (*) :

$$pH = K_1 - \log \left\{ \frac{3}{0{,}61} \quad \frac{CO_2 \text{libre mg/l}}{\text{Alc. } CO_3Ca \text{ mg/l}} \right\}$$

(*) On peut se demander comme de Martini [19] à quoi correspond le facteur 0,61. Un dénominateur en 0,88 semblerait plus logique.

On peut en déduire, $1/f_{CO_3H^-}$ étant négligé, que les auteurs utilisent $K_1 = 6{,}364$ à 17°C (contre 6,515).

Si aux divergences sur cette constante on ajoute les approximations qui consistent à négliger les coefficients d'activité et les ions carbonate aux pH > 8,3 et si on connait les difficultés de faire des mesures de pH exactes en valeur absolue, on mesure toute la fragilité de la courbe d'équilibre que donnent ces auteurs. Notons aussi que pour les températures différentes de 17° les courbes étaient calculées d'après des résultats numériques obtenus par extrapolation sur les données de la littérature antérieure.

Les divergences avec la réalité auxquelles conduisent ces courbes ont d'ailleurs été signalées et plusieurs théories données pour les amander.

Wells [147] fait barboter de l'air atmosphérique dans un flacon contenant de l'eau et un excès de calcite maintenu à température constante dans un thermostat. Le barbotage a lieu une ou deux heures par jour. La teneur en CO_2 de cet air est variable. L'auteur a trouvé des teneurs allant de $3{,}02.10^{-4}$ à $3{,}27.10^{-4}$ Atmosphère. L'équilibre (si équilibre il peut y avoir avec un air dont la teneur en CO_2 n'est pas constante) est atteint en 70 jours. Le carbonate solubilisé est dosé par une solution de SO_4HNa 0,02 N en présence d'hélianthine.

L'auteur réalise aussi la sursaturation de solutions riches de $(CO_3H)_2Ca$ qu'il balaie par ce même courant d'air. Le dépôt demande aussi environ 70 jours pour se stabiliser.

La dispersion des résultats obtenus provient évidemment des variations de la teneur en CO_2 de l'air utilisé. Il est de ce fait impossible de tenir compte de ces résultats.

Les résultats numériques de Schloesing et Engel sont repris par Jonhston en 1915. Cet auteur, combinant les 3 premières conditions d'équilibre, établit de façon immédiate (avec d'autres notations) :

$$\pi = \frac{10^{K_1 - K_2}.D\,(Ca^{++})\,(CO_3H^-)^2}{P_{CO_2}}$$

Les résultats numériques précédents lui donnent Pco_2 et $[Ca^{++}]$. Il calcule lui aussi (Ca^{++}) en multipliant $[Ca^{++}]$ par un coefficient d'ionisation supposé le même que celui d'une solution d'acétate de calcium de même concentration en calcium.

Il lui manque (CO_3H^-) et pour le calculer il utilise la relation :

$$\frac{(CO_3H^-)^2.D}{(CO_3^{--})P_{CO_2}} = 10^{K_2 - K_1}$$

obtenue comme précédemment. La valeur $10^{K_2-K_1}$ est tirée des travaux de Mac Coy. Il utilise $10^{K_2-K_1}/D = 247$ à 16° (contre 342 avec les valeurs numériques retenues). Il a alors le rapport $(CO_3H^-)^2/(CO_3^{--})$ qu'il confond avec $[CO_3H^-]^2/(CO_3^{--})$ et en posant $[Ca^{++}] = [CO_3^{--}] + [CO_3H^-]/2$ il obtient une deuxième équation d'où il tire très facilement (CO_3H^-).

La constance de la série de valeurs qu'il obtient est relativement bonne il retient $\pi = 0{,}98.10^{-8}$ à 16°. Cette longue série d'approximations tout au long du calcul rend ce résultat douteux en valeur absolue.

Le même calcul est développé à propos de la solubilité de $CO_3Mg,3H_2O$ d'après les résultats numériques d'Engel. Ici (CO_3^-) est négligeable du fait des fortes Pco_2 utilisées mais les approximations qui consistent à déduire les coefficients d'activité de ceux d'une solution de Cl_2Mg sont de ce fait plus dangereuses encore. Les résultats (tableau 16) sont, eux aussi, assez douteux.

Dans leur très remarquable étude théorique sur les équilibres des carbonates, Johnston et Willamson [**150**] utilisent des mesures de Wells [**147**] à 0 et 30°C pour calculer les variations de π en fonction de la température par la même méthode. Ici encore les valeurs des constantes utilisées diffèrent sensiblement de celles que nous avons retenues dans ce mémoire. En effet, ils utilisent comme valeur unique à toutes les températures $10^{K_2-K_1} = 5600$ (contre 7500 à 25°C et 9450 à 0°). Nous avons vu d'autre part combien les résultats de Wells étaient mal définis quant à la pression partielle de CO_2 équilibrante.

Leurs résultats (c.f. tableau 16) appellent donc des réserves sérieuses.

Bäckström [**153**] reprenant lui aussi des résultats publiés antérieurement calcule le rapport du produit de solubilité de l'aragonite au produit de solubilité de la calcite. Il utilise la même formule que Johnston, qu'il simplifie encore en posant $[CO_3H^-] = 2\,[Ca^{++}]$ et en confondant concentrations et activités, il obtient donc :

$$\pi = \frac{4.10^{K_1-K_2}.D}{P_{CO_2}}\,[Ca^{++}]^3$$

le fait qu'il calcule des rapports réduit un peu les répercussions de cette formulation simpliste mais malgré tout les résultats auxquels il aboutit sont assez incohérents.

Kolthoff [**151**] a donné aussi une table de valeurs relevées expérimentalement (tableau 15) du CO_3Ca solubilisé en fonction du CO_2 libre.

Son calcul de π est fait d'après les résultats de Schloesing [**136**] en considérant un coefficient de dissociation du $(CO_3H)_2Ca$ égalé à celui que Kendall avait déduit de mesures de conductivité de solutions de CO_3HNa. Il utilise à 18° (?) $K_1 = 6{,}517$ (contre 6,505) et $K_2 = 10{,}222$ (contre 10,405).

Mitchell [**154**] étudiant les conditions de formation de la dolomie est amené à relever la solubilité de la calcite et de la nesquehonite en fonction de la pression partielle de CO_2. Ses données numériques figurent sur les courbes 13 et 14. Elles mettent en évidence le deuxième point de transition correspondant au passage carbonate-bicarbonate sur le diagramme d'équilibre du carbonate de calcium. Il ne calcule pas de produit de solubilité.

Haennel [155] donne les résultats d'une série de mesures à 18° pour des pressions allant de 1 à 56 Atmosphère (courbe 14).

Kline [158] mène une série d'expériences sur la nesquéhonite à 25° pour des pressions partielles de CO_2 allant de 10^{-4} à 1 Atmosphère. Les résultats sont donnés sur la courbe 13. Dans cet excellent travail, directement dérivé de celui de Johnston, il met expérimentalement en évidence le premier point de transition (passage carbonate-hydroxyde) du diagramme d'équilibre de $CO_3Mg,3H_2O$ qu'il trouve pour $Pco_2 = 0{,}0004$ Atmosphère.

Il détermine $[Mg^{++}]$ par acidimétrie en présence d'Hélianthine $[CO_3H^-]$ est dosé en traitant la solution par un excès d'eau de baryte dont la quantité excédentaire est titrée par acidimétrie après filtration du CO_3Ba. $[CO_3^{--}]$ est alors calculée par différence d'après :

$$[CO_3^{--}] = [Mg^{++}] - \tfrac{1}{2}[CO_3H^-].$$

La précision sur $[CO_3^{--}]$ laisse évidemment à désirer dans ces conditions. A partir de ces résultats il calcule la force ionique. L'équation de définition lui donne :

$$[CO_3^{--}][Mg^{++}] = \frac{\pi}{f_{CO_3^{--}}\ f_{Mg^{++}}}$$

N'ayant pas la possibilité de calculer les coefficients d'activité, il tourne le problème en traçant la courbe log $[CO_3^{--}]$ $[Mg^{++}]$ en fonction de $\mu^{1/2}$ et en extrapolant à $\mu \longrightarrow 0$.

La méthode est astucieuse mais le point faible en est le peu de précision avec laquelle $[CO_3^{--}]$ est connu.

Il obtient $\pi Mg = 1{,}1.10^{-5}$ à 25°C.

Reprenant le calcul par la méthode de Johnston axée sur la relation :

$$\pi = \frac{10^{K_1-K_2}.D\ (Mg^{++})\ (CO_3H^-)^2}{Pco_2}$$

il tourne ici aussi la difficulté de l'évaluation des coefficients d'activité par une extrapolation de log $[Mg^{++}]$ $[CO_3H^-]^2/Pco_2$ pour $\mu \longrightarrow 0$. Il utilise $10^{K_2-K_1}/D = 310$ (contre 248 avec les constantes retenues).

La valeur obtenue est $\pi Mg = 0{,}8.10^{-5}$ (contre 1.10^{-5} en refaisant le calcul sur la base des valeurs de constantes retenues).

La concordance est donc meilleure qu'il ne pensait. Il propose de retenir 1.10^{-5} en arguant du fait que la deuxième extrapolation est très imprécise à cause de la courbure prononcée de la courbe. Il semble que l'on puisse le suivre dans cette conclusion.

A partir de la pression de transition relevée il calcule aussi le produit de solubilité de l'hydroxyde en utilisant la relation de Johnston :

$$\Pi = \frac{10^{K_1+K_2-2Kw}.D.\pi}{Pco_2 \text{ de transition}}$$

son coefficient $10^{K_1+K_2-2Kw}.D$ est égal à $2{,}2.10^{-10}$ (contre $1{,}85.10^{-10}$ avec les valeurs de constantes retenues).

Ce qui le conduit à $H = 5{,}5.10^{-12}$ (contre $4{,}6.10^{-12}$).

Il utilise ici aussi une deuxième méthode : (OH^-) est calculé d'après :

$$(OH^-) = \frac{(CO_3H^-)}{P_{CO_2}} . 10^{K_1 \cdot K_W} . D$$

et il trace log $[Mg^{++}]\ [OH^-]^2$ en fonction de $\mu^{1/2}$ en extrapolant à $\mu \longrightarrow 0$ pour pouvoir confondre activités et concentrations. Son coefficient $10^{K_1 \cdot K_W}$ D est de $8{,}42.10^{-7}$ (contre $8{,}65.10^{-7}$) ce qui le conduit à $H = 2{,}7.10^{-12}$ ($2{,}85.10^{-12}$ recalculé).

Si l'on rapproche les 2 chiffres recalculés la concordance est améliorée mais, en valeur absolue, cette valeur est douteuse.

Kline propose de retenir $H = 5.10^{-12}$ à 25°C ce qui apparait trop élevé après recalcul.

Avec Frear et Johnston [157] nous revenons au CO_3Ca. Ces auteurs opèrent sur de la calcite à 25° avec des pressions partielles de CO_2 allant de 3.10^{-4} à 1 Atmosphère dans l'eau et dans des solutions salines de ClNa et SO_4Ca.

La méthode utilisée est celle qui vient d'être exposée à propos des mesures de Kline.

$$\text{de } \pi = \frac{D.10^{K_1-K_2}\,(Ca^{++})\,(CO_3H^-)^2}{P_{CO_2}} \text{ ils tirent}$$

$$\frac{P_{CO_2}}{[Ca^{++}]\ [CO_3H^-]^2} = f_{Ca^{++}} \cdot f^2_{CO_3H^-} \cdot \frac{D}{\pi} \cdot 10^{K_1-K_2}$$

$$\text{ou, en posant } m = \sqrt[3]{[Ca^{++}]\ [CO_3H^-]^2}$$

$$f = \sqrt[3]{f_{Ca^{++}} \cdot f^2_{CO_3H^-}}$$

$$\frac{P_{CO_2}^{1/3}}{m} = f \sqrt[3]{\frac{D}{\pi}\ 10^{K_1-K_2}}$$

ils tracent $\frac{P_{CO_2}{}^{1/3}}{m}$ en fonction de $\mu^{1/2}$ qu'ils extrapolent à $\mu \longrightarrow 0$.

La valeur de $10^{K_1-K_2}$ $D = 1/310$ tirée de travaux antérieurs [156] est trop faible comme nous l'avons vu précédemment (Retenu 1/248).

Si l'on refait le calcul avec nos données on arrive donc à :

$$\pi = 6.10^{-9} \text{ pour la calcite à } 25° \text{ C}$$

alors que les auteurs donnent $4{,}82.10^{-9}$.

La fragilité de ce résultat mérite d'être soulignée parce que beaucoup de travaux antérieurs, même parmi les plus récents, le reprennent et l'utilisent souvent sans discussion.

Signalons en particulier que le graphique de Hover-Langelier [20] a été bâti sur ces données. Franquin et Marécaux [18] utilisent aussi ces résultats.

Miller plus récemment [161] a repris une série de déterminations sur la calcite, un échantillon de calcaire et un échantillon de coquillage. Sa plage de mesures couvre de 0 à 104°C et de 1 à 100 Atmos-

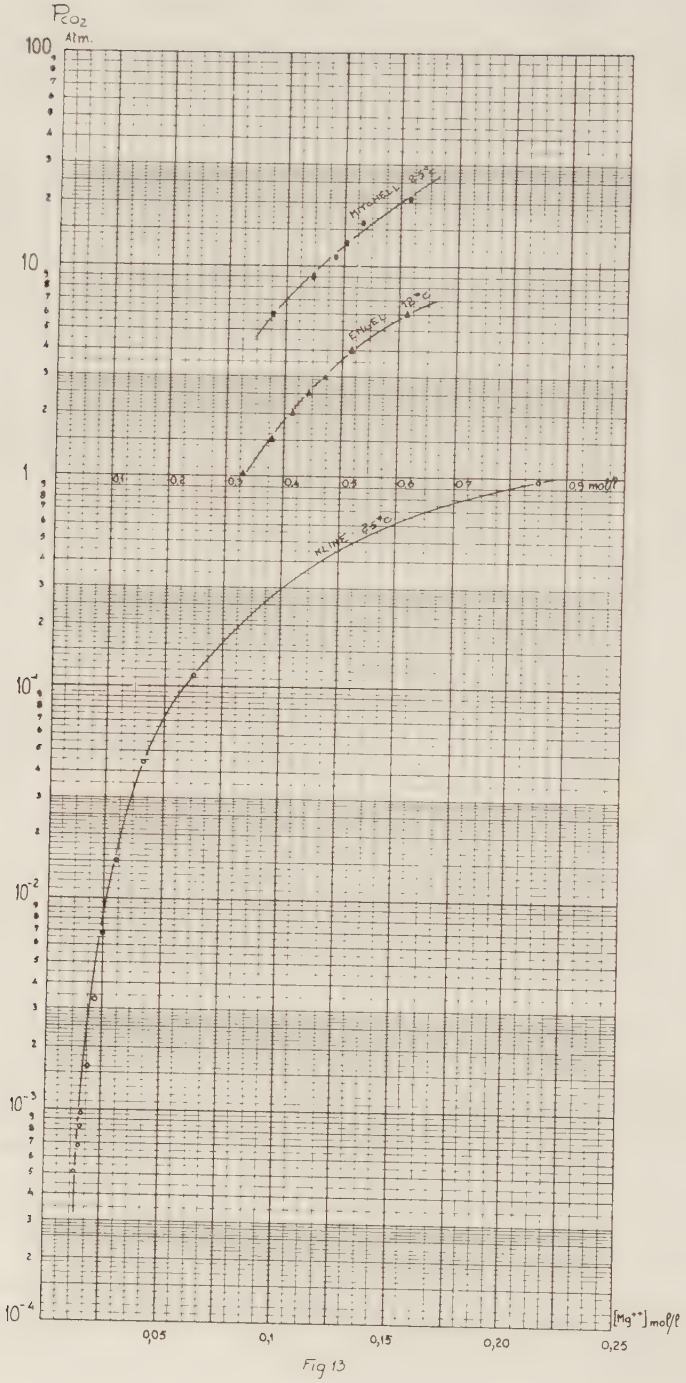

P_{CO_2}
Atm.
100
10
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
MICHELL 8,5°C
EMLEY 18°C
KLINE 25°C
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,9 mol/l
0,05
0,1
0,15
0,20
0,25
$[Mg^{++}]$ mol/l

Fig 13

phères de CO_2. Le nombre de points se trouvant dans la plage considérée ici est malheureusement faible (courbe 14). Il ne calcule pas de produit de solubilité mais ses mesures pour les faibles températures et les faibles teneurs en CO_2 méritent d'être reprises comme base de calcul.

On peut aussi citer pour mémoire Weyl [**164**] qui mesure par conductimétrie la quantité de calcite passée en solution en fonction du CO_2 initialement présent dans une solution de CO_2 dans l'eau. Même si on admet que le calcul de $[Ca^{++}]$ est correct le fait qu'il utilise du CO_2 initialement présent au lieu du CO_2 libre à l'équilibre rend tout calcul de π très arbitraire sinon impossible et est inutilisable sous cette forme.

Il faut mentionner aussi le travail très intéressant de Emschwiller et Charlot [**160**] qui à la suite de Rindel [**140**] et Warinski et Kourapatwinska [**149**] étudient la solubilité de CO_3Ca dans des solutions de sels d'ammonium. La solubilité est alors fortement augmentée d'une part par effet de sel et d'autre part par l'hydrolyse de l'ion NH_4^+. Les solutions ayant un effet tampon qui stabilise le pH vers 7,4-7,8 ils sont amenés à mesurer la solubilité du CO_3Ca dans l'eau pure à ces pH. Pour cela ils utilisent une eau acidulée par de faibles traces de ClH. Ils mesurent le pH et $[Ca^{++}]$.

Ces valeurs de pH permettent de négliger le rôle des ions H^- et OH^- donc de poser $[Ca^{++}] = [CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [CO_2]$ et les relations d'équilibres conduisent immédiatement à

$[Ca^{++}]^2 = \pi \left\{ 1 + 10^{K_2 - pH} + 10^{K_1 + K_2 - 2pH} \right\}$ en confondant activité et concentrations.

On calcule facilement que la pression partielle de CO_2 équilibrante est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} Atmosphère. Les auteurs admettent implicitement qu'aucun départ de CO_2 ne se produit dans ces conditions et en utilisant à 18°.

$K_1 = 6{,}505$ (contre 6,51)
$K_2 = 10{,}287$ (contre 10,40)

ils calculent $\pi = 0{,}58.10^{-8}$ pour du CO_3Ca précipité RP.

Ce calcul néglige la correction par effet de sel, les départs éventuels de CO_2 provoquant une hausse éventuelle de pH et utilise une valeur de K_2 qui semble un peu faible.

Schmitt [**162**] enfin, le dernier en date, fait des mélanges d'eau de chaux et de solutions de CO_2 en proportions variables. Les flacons entièrement pleins et hermétiquement clos sont conservés « à la température du laboratoire » pendant des temps allant de 8 à 30 jours. Ces flacons sont agités plusieurs fois par jour. Pour les plus faibles teneurs en CO_2 il ajoute un excès de CO_3Ca solide.

Au bout de cette période il mesure le pH, la teneur en Ca et la résistivité de la solution.

Le pH est mesuré avec un titrisope de Metrohm et une électrode de verre, la standarnisation de cette électrode étant faite par rapport aux tampons de Sorensen dont l'auteur donne une table.

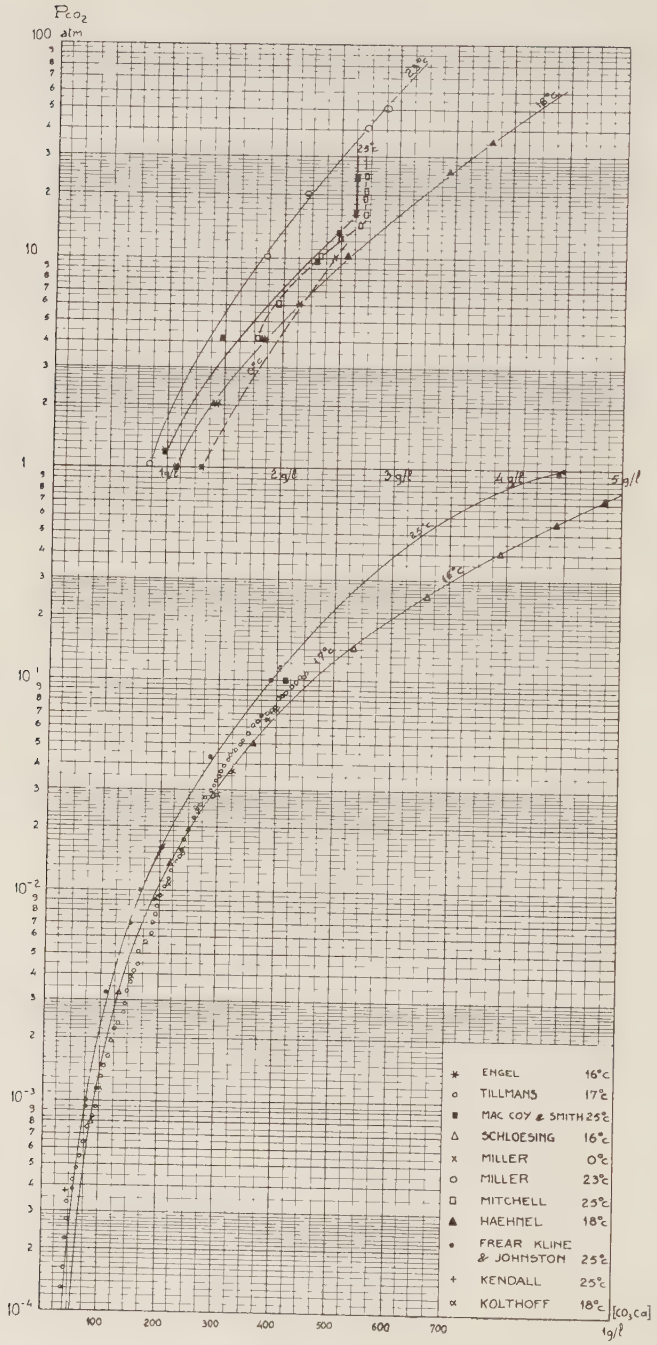

P_{CO_2}
100 atm
10
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
1g/l
2g/l
3g/l
4g/l
5g/l
0°c
16°c
17°c
18°c
23°c
25°c
100
200
300
400
500
600
700
g/l
$[CO_3Ca]$
ENGEL 16°c
TILLMANS 17°c
MAC COY & SMITH 25°c
SCHLOESING 16°c
MILLER 0°c
MILLER 23°c
MITCHELL 25°c
HAEHNEL 18°c
FREAR KLINE & JOHNSTON 25°c
KENDALL 25°c
KOLTHOFF 18°c

Fig 14.

Les valeurs ainsi utilisées, confrontées à des tables plus récentes, beaucoup plus précises, font apparaitre des petites divergences.

Par exemple pour un tampon obtenu par mélange en quantités égales de PO_4HK_2 à 1/15 mole/l. et PO_4HNa_2 à 1/15 mole/l à 20°C on relève :

Schmitt (tiré de Sorensen) pH = 6,81

Bates et Acrée [28] pH = 6,753

La teneur en calcium est dosée par polarographie d'après la méthode de Souchay et Lepeintre avec une excellente précision (0,025 mg/l.).

Toutefois les résultats publiés montrent une dispersion hors de proportion avec une telle précision. Ceci est probablement dû au fait que les équilibres étaient plus ou moins bien atteints ; l'agitation nous parait en effet nettement insuffisante à la lumière des essais que nous avons pratiqué.

De ces résultats bruts l'auteur tire un calcul de π. Pour les pH < 8,3 (<9 pour l'auteur) la condition de neutralité électrique se simplifie en :

$$2\,[Ca^{++}] = [CO_3H^-]$$

d'où en utilisant des constantes apparentes (notées K'_2 et π') pour ne pas expliciter les coefficients d'activité :

$$[Ca^{++}] = \frac{\pi}{2}\ 10^{K'_2}\ [H^+] \quad (*)$$

La correction d'activité est alors faite d'après

$$K'_2 = K_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\sqrt{\mu}}$$

$$\log \pi' = \log \pi + \frac{4\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\sqrt{\mu}}$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} + \frac{0{,}5\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\sqrt{\mu}}$$

Tous calculs faits il vient :

$$2 \log [Ca^{++}] = K_2 + \log \pi - pH - \log 2 - \frac{2{,}5\sqrt{\mu}}{1+0{,}9\sqrt{\mu}}$$

(*) Il aurait été plus commode de définir K'_2 d'après $\frac{[CO_3^{--}]\ (H^+)}{[CO_3H^-]}$ ce qui aurait permis d'expliciter le pH immédiatement. L'auteur utilise $\frac{[CO_3^{--}]\ [H^+]}{[CO_3H^-]}$ d'où ce $[H^+]$.

la correction d'activité donne donc pour $\sqrt{\mu} = 0{,}1$

$\frac{2{,}5.0{,}1}{1 + 0{,}9.0{,}1} = 0{,}229$ alors que si l'on explicitait les coefficients d'activités sur la base des valeurs que nous utiliserons dans ce mémoire on aurait — log $\frac{f^2_{Ca^{++}}}{f_{CO_3H^-}} = 0{,}301$.

Le calcul est fait à 20°C avec $K_2 = 10{,}377$ qui concorde avec ce que nous avons retenu.

L'auteur donne $\pi = 0{,}55 \times 10^{-8}$.

	SCHLOESING 1872 (136)		ENGEL 1888 (138)		MAC COY & SMITH 1911 (144)		KENDALL 1918 (145)		TILLMANS & HEUBLEIN 1912 (146)		BÄCKSTRÖM 1921 (153)		KOLTHOFF 1922 (151)		MITCHELL 1923 (154)		HAEHNEL 1924 (155)		KLINE 1929 (158)		FREAR & JOHNSTON 1929 (157)		MILLER 1932 (161)	
	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm.	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l	P_{CO_2} atm	(CO_3Ca) mg/l
0°c																							1	1300
																							10	2450
9°c											1,025	CALC 1000												
											1,025	ARAG 1460												
16°c	0 000 504 78,4 0 000 808 85 0 003 33 197,2 0 013 87 223,1 0 028 6 298,9 0 050 340 0 142 2 533 0 293 8 663,4 0,416 7 787,5 0 553 3 886,5 0,729 7 992 0 784 1 1086		1 1085 2 1411 4 1834 6 2139																					
17°c									0,000 32 50 0,000 86 85 0 001 46 108 0 002 59 136 0 005 00 170 0 010 25 210 0 014 88 238 0 020 4 261 0,043 5 330 0 080 4 404 0,108 455															
18°c													$1{,}115 \cdot 10^{-3}$ 100 $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ 158 $4{,}74 \cdot 10^{-3}$ 159 $9{,}2 \cdot 10^{-3}$ 195 $1{,}96 \cdot 10^{-4}$ 220 $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ 240 $1{,}896 \cdot 10^{-4}$ 252 $2{,}45 \cdot 10^{-4}$ 273 $2{,}79 \cdot 10^{-4}$ 298 $3{,}48 \cdot 10^{-4}$ 325 $7{,}25 \cdot 10^{-4}$ 400			1 1080 2 1400 4 1820 10 2960 25 3420 35 3800							
23°c																							1 840 10 1800 20 2200 40 2700 50 2990	
25°c					01 411 1 1 973,4 9,9 2236 15,8 2495 16,2 2600 25,4 2603		369.10^{-4} 46,1				1	CALC. 543			4 1800 6 1950 8 2130 10 2300 12 2500 14 2650 16 2670 18 2670 20 2670 24 2674						0 000 31 CALCITE 92 0 000 38 56 0,000 53 76 0 003 34 117 0 004 90 151 0 016 201 0,043 2 287 0,111 6 403		0,000 32 CALCITE 53 0,001 78 0,010 170 0,100 350 1 900 10 2250			
											0,978	ARAG 876												
35°c											0,978	CALC 876												
											0,978	ARAG 876												
			P_{CO_2} transition 15 atm à 26°c						P_{CO_2} calculée à partir de (CO_3)				P_{CO_2} calculée à partir de (CO_3)		P_{CO_2} transition 15 atm à 25°c									

Tab 15

On peut reprocher à ce travail de sous estimer l'action de la température sur la courbe d'équilibre et le fait que la variété cristallographique utilisée et la taille des cristaux ne sont pas prises en considération (le CO_3Ca RP est généralement de la calcite en très petits cristaux). La valeur de K_2 utilisée nous parait un peu forte. La faiblesse essentielle de la méthode est de s'appuyer essentiellement sur

la mesure du pH qui est délicate à réaliser avec la précision qui serait ici nécessaire.

Au terme de cette revue il faut bien constater que les valeurs de produit de solubilité disponibles sont fort imprécises et fort incomplètes. Nous avons rassemblé dans les tableaux 15 à 19 les résultats des principales de ces déterminations.

PRODUITS DE SOLUBILITE DE CO_3Ca

TEMPERAT. °C	MAC COY & SMITH 1911 (144)	KENDAL 1912 (145)	TILLMANS & HEUBLEIN 1912 (146)	JOHNSTON 1915 (148)	JOHNSTON WILLAMSON 1916 (150)	KOLTHOFF 1922 (152)	FREAR & JOHNSTON 1929 (157)	EMSCHWILLIER & CHARLOT 1939 (160)	SCHMITT 1955 (162)	TROILIUS 1958 (163)
0					$1{,}22\ 10^{-8}$					
5					$1{,}14\ 10^{-8}$					
10					$1{,}06\ 10^{-8}$					
15					$0{,}99\ 10^{-8}$					
16				$0{,}98\ 10^{-8}$ Recalculé à partir de SCHLOESING & ENGEL	Valeurs extrapolées à partir des résultats de ENGEL & SCHLOESING					
17			$2{,}1 \cdot 10^{-8}$							
18						$1{,}6\ 10^{-8}$		$0{,}58\ 10^{-8}$		
20					$0{,}93\ 10^{-8}$				$0{,}55\ 10^{-8}$	
25	CALCITE $0{,}903\ 10^{-9}$ $1{,}19\ 10^{-8}$	CALCITE $2{,}05 \cdot 10^{-8}$ ARAGONITE $2{,}30\ 10^{-8}$ AMORPHE(?) $2{,}08\ 10^{-8}$			$0{,}87 \cdot 10^{-8}$		$0{,}482 \cdot 10^{-8}$	$0{,}72 \cdot 10^{-8}$		$0{,}536 \cdot 10^{-8}$
50		CALCITE $2{,}25\ 10^{-8}$ ARAGONITE $2{,}60\ 10^{-8}$ AMORPHE(?) $2{,}30\ 10^{-8}$								

Tab. 16

Il existe pourtant une masse importante de résultats numériques solides quoique très incomplets (peu de résultats sur l'aragonite et rien sur les carbonates de Mg autres que la nesquehonite-températures 25 ou 16-18°C seulement). Les déterminations des concentrations en métal et des pressions partielles de CO_2 ont été faites le

TABLEAU 17.

RAPPORTS DES PRODUITS DE SOLUBILITÉ ARAGONITE/CALCITE.

	Foote 1900 [142]	Kendal 1912 [145]	Backstrom 1921 [153]	Warinski et Kourapatwinska 1916 [149]
60°C				1,17
59°C	1,25			
50°C		1,155		
35°C			1	
25°C		1,12	1,13	
9°C			1,12	

TABLEAU 18.

SOLUBILITÉ DU CO_3Mg, $3H_2O$.

Température	Engel 1888 [139]		Mitchell 1923 [154]		Kline 1929 [158]	
	Pco_2 atm.	Mg^{++} mol/l	Pco_2 atm.	Mg^{++} mol/l	Pco_2 atm.	Mg^{++} mol/l
12°C	0,5	0,255				
	1	0,326				
	1,5	0,379				
	2	0,417				
	2,5	0,443				
	3	0,474				
	4	0,519				
	6	0,612				
25°C					0,000510	0,01437
					0,000680	0,01512
			6	0,376	0,000845	0,01566
					0,000887	0,01593
			9	0,450	0,000930	0,01624
					0,00160	0,01859
			11	0,485	0,00334	0,02210
					0,00690	0,02507
			13	0,505	0,01500	0,03127
					0,04320	0,04601
			16	0,530	0,11160	0,06266
			21	0,615	0,96840	0,2135
3,5	1	0,422				
12	1	0,326			Premier point de transition pour $Pco_2 = 0,00038$ atm. à 25°C.	
18	1	0,262				
30	1	0,187				
40	1	0,140				
50	1	0,113				

TABLEAU 19.
PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE $CO_3Mg, 3H_2O$.

	Johnston 1915 [148]	Kline 1929 [158]
3,5° C	$3,09.10^{-4}$	
12	$1,88.10^{-4}$	
18	$1,14.10^{-4}$	
22	$0,97.10^{-4}$	
25		1.10^{-5}
30	$0,59.10^{-4}$	
40	$0,32.10^{-4}$	
50	$0,21.10^{-4}$	

plus souvent avec des précisions satisfaisantes et il est intéressant de constater que les résultats bruts concernant la calcite, qui sont les plus nombreux, sont très bien concordants pour les pressions partielles de $CO_2 < 1$ Atmosphère (tableaux 15 à 18 et courbes 13 et 14).

Les divergences sur les valeurs numériques des produits de solubilité de la calcite apparaissent essentiellement au niveau des calculs. Nous en avons analysé les raisons pour chaque cas particulier. Le tracé *à priori* des diagrammes d'équilibres donnant $[Me^{++}]_T$ en fonction du pH est de ce fait impossible.

D'une façon générale les méthodes qui mesurent $[Ca^{++}]$ en fonction de la pression partielle de CO_2 semblent avoir donné les résultats bruts les plus solides. Malheureusement rien ne permet dans le calcul ultérieur de π de recouper les valeurs de constantes introduites. Nous avons vu à quelle confusion catastrophique cela conduit, le résultat dépendant en fait essentiellement de la valeur numérique des constantes utilisées. Le pH d'équilibre qui est une donnée pratique essentielle n'apparait alors lui aussi que comme le résultat d'un calcul au sujet duquel on peut faire les mêmes réserves.

A ces incertitudes, les méthodes qui mesurent $[Ca^{++}]$ en fonction de CO_2 libre ajoutent les difficultés du dosage du CO_2 libre. La précision de ce dosage est toujours faible, elle devient quasiment nulle quand on s'approche des très faibles teneurs, au voisinage des pH d'équilibre de l'ordre de 8,3 et plus. Dans ces cas là il est aussi beaucoup plus difficile d'assurer que l'on est vraiment à l'équilibre.

Les méthodes qui font appel à la mise en solution des carbonates en présence de sels étrangers introduisent de nouvelles constantes de dissociations propres à ces sels et augmentent considérablement la force ionique de la solution donc l'importance de la correction

d'activité. En accroissant la part et les incertitudes du calcul elles créent donc des conditions opératoires encore plus défavorables.

Les méthodes qui considèrent $[Ca^{++}]$ en fonction du pH d'équilibre conduisent directement au diagramme d'équilibre dont l'utilité pratique est la plus grande. Toutefois l'ambiguité de la notion de pH pratiquement définie par une convention (le pH du milieu de standarnisation et les conditions opératoires) ne semble pas avoir été suffisamment soulignée.

Quoiqu'il en soit, on ne peut pas ranger le diagramme de Tillmann dans cette catégorie de travaux puisque, comme nous l'avons vu, il résulte de calculs et non d'une mesure directe. La même remarque peut être faite à propos des diagrammes de Langelier et de Franquin et Marecaux.

Le seul diagramme d'équilibres relevé, celui de Schmitt, a le défaut de n'avoir pas été relevé à une température bien déterminée et sur une variété cristalline clairement définie.

Du point de vue pratique il y a donc là une grosse lacune à laquelle on se heurte dès que l'on veut aborder expérimentalement l'étude de ces systèmes.

Pour essayer de la combler nous avons repris ces mesures en considérant non plus deux mais trois paramètres simultanément et en opérant dans les conditions qui offrent le maximum de garanties opératoires.

Nos paramètres fondamentaux seront $[Ca^{++}]_T$ et Pco_2. Ces mesures peuvent être faites avec précision et on peut suivre constamment la progression de l'équilibre. Le paramètre en surnombre sera le pH. Il permettra d'une part le tracé direct d'un diagramme d'équilibre pratiquement reproductible dans des conditions parfaitement déterminées et d'autre part une redétermination de K_1.

Accessoirement nous relèverons aussi la résistivité, ce qui constitue la méthode la plus commode pour suivre la progression de la mise en équilibre sans perturber le système et ce qui fournira ultérieurement un recoupement précieux pour l'évaluation rapide de la teneur en ions étrangers des solutions naturelles concourant aux processus de cristallogenèse.

Nous avons aussi voulu faire des mesures concernant l'aragonite et explorer spécialement une plage de températures qui corresponde à celle des milieux souterrains.

Ceci nous a conduit à la réalisation d'un montage que nous examinerons dans le prochain chapitre.

c) Coefficients d'activités.

Tous les coefficients d'activité ont été calculés par la formule de Debye et Huckel :

$$-\log f_i = \frac{B\, \nu_i^2 \sqrt{2\,\mu}}{1 + a\, 10^8 A \sqrt{2\,\mu}}$$

en utilisant la définition anglo-saxone de la force ionique :

$$\mu = \tfrac{1}{2} \Sigma \nu_i^2 C_i$$

Les coefficients a.10^8 ont été tirés de Bockris et Kortum [91] soit, pour les ions courants :

Ions	a.10^8
H^+	9
OH^-, CO_3H^-	3,5
CO_3^{--}	4,5
Ca^{++}	6
Mg^{++}	8

Pour les coefficients d'activité des ions CO_3HMe^- aucune indication n'est disponible dans la littérature. On pourra en première approximation utiliser le même coefficient d'activité que pour CO_3H^-.

Les autres valeurs numériques sont à 25°C

$$A = 0{,}232$$
$$B = 0{,}358$$

Des abaques construits sur ces données ont été publiés par ailleurs [75].

I — 3 — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME CO_2-H_2O-CARBONATE.

α) Appareillage et techniques utilisées.

Le système étudié comportant 3 phases il était nécessaire de mettre le liquide en équilibre à la fois avec la phase gazeuse et avec la phase solide. Pour un montage donné, ces 2 équilibres élémentaires ne sont pas obtenus à la même vitesse puisqu'ils dépendent des surfaces de contact respectives liquide-gaz et liquide-solide. Comme il était dans nos intentions d'étudier aussi les systèmes soussaturés vis-à-vis du solide mais en équilibre vis-à-vis du gaz, il était nécessaire de pouvoir soustraire le solide au contact du liquide et par conséquent de séparer les lieux d'obtention des deux équilibres élémentaires.

Dans cette optique le montage habituel comprenant une cuve dans laquelle gaz et solide sont brassés au contact du liquide ne pouvait convenir. Par ailleurs nous avions constaté, lors d'essais préliminaires, que dans une telle cuve, les cristaux sont assez rapidement brisés par chocs contre les parois et que la solution se trouble par mise en suspension de fragments très fins, de granulométrie incontrôlable et donc préjudiciables

à une bonne définition de la solubilité limite. Nous avions aussi remarqué que le passage en solution était plus rapide lorsqu'on forçait le liquide à traverser un empilement de cristaux que lorsqu'on essayait de maintenir ces cristaux en suspension dans le liquide par agitation, probablement à cause de la difficulté d'avoir une suspension homogène due à la tendance des cristaux à demeurer au voisinage du fond.

Toutes ces raisons nous ont orienté vers un montage expérimental aux fonctions nettement distinctes dans l'espaces et ajustables individuellement. Cette solution permettait en outre l'adjonction dans le circuit d'une chambre d'expérience dans laquelle des échantillons cristallins pourraient être traités par des solutions de composition chimique connue, circulant

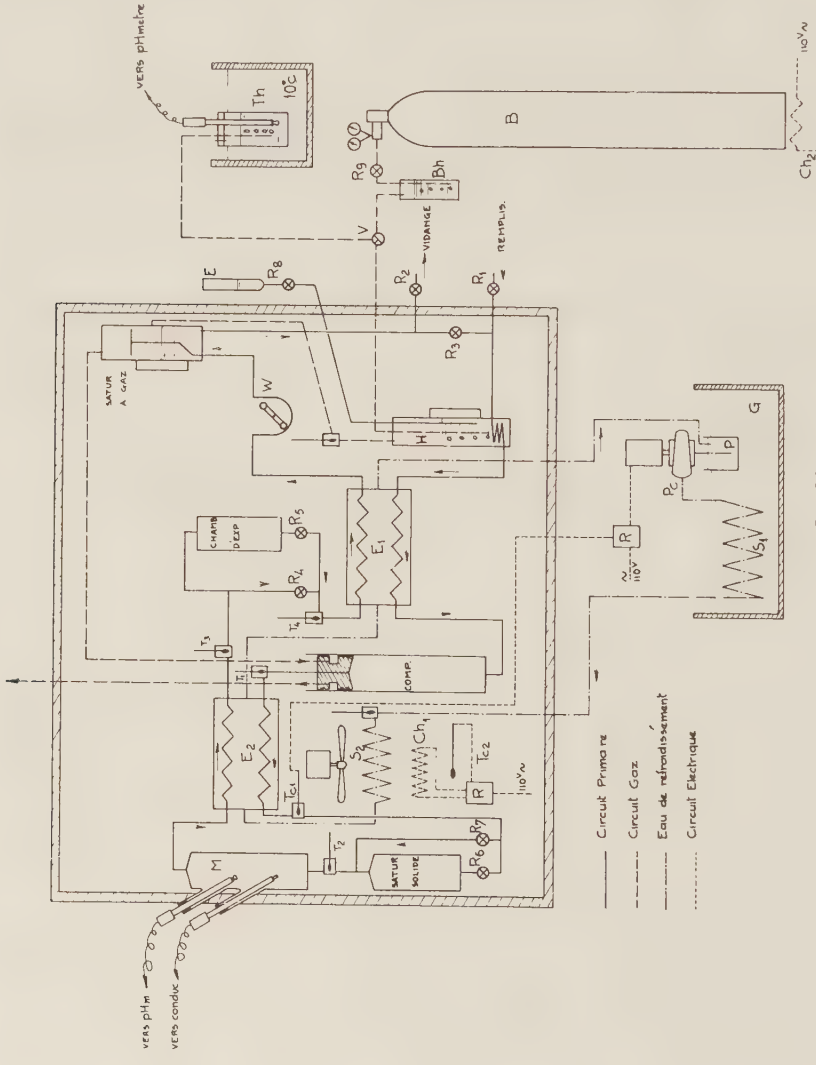


Fig. 20

à vitesse et à température réglables. Munie de fenêtres, cette chambre d'expérience pouvait permettre des observations topochimiques sur des échantillons hétérogènes comme des plaquettes calcaires.

L'ensemble de l'appareillage que nous avons utilisé est schématisé en figure 20 et apparait sur les photos 1, 2 et 5 de la planche 1.

Le circuit primaire dans lequel circulait la phase liquide du système a été réalisé entièrement en matières plastiques : PVC (*) pour les divers éléments rigides du circuit et durite souple en nylon pour les raccordements entre éléments rigides. Aucun élément métallique n'était en contact avec le liquide en dehors de l'extrémité en platine platiné de l'électode du conductimètre. Les contacts liquide-verre étaient réduits aux bulbes des thermomètres et aux extrémités des électrodes des pHmètre et conductimètre.

La circulation du fluide était assurée par une pompe Wabb constituée de galets comprimant alternativement un tuyau de Rhodorsil (W). Cette pompe refoulait le liquide dans l'axe du saturateur à gaz assurant la mise en équilibre du système vis-à-vis de la phase gazeuse. Le liquide était pulvérisé par passage à travers de très minces orifices et retombait en pluie dans le corps de ce saturateur.

Une circulation d'un mélange Air-CO_2 à contre courant assurait la constance de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse. La surface d'échange ainsi créée s'est révélée suffisante et la vitesse d'échange de CO_2 très satisfaisante.

Le liquide était repris à la partie inférieure de ce saturateur et envoyé vers le premier échangeur de température E_1. Le jeu de robinets R_1, R_2 et R_3 permettait soit le fonctionnement en circuit fermé, soit le lavage en circuit ouvert à l'acide chlorhydrique suivi d'un rinçage à l'eau permutée (4 M Ω cm) dont la progression était suivie par conductivité.

Avant de traverser E_1, le liquide parcourait quelques spires d'un serpentin immergé dans l'eau de l'humidificateur H qu'il maintenait ainsi à la température d'expérience.

Les échangeurs de température E_1 et E_2 étaient constitués de chemises d'eau froide parcourues par le circuit de refroidissement et dans lesquelles passaient une série de tubes en PVC de diamètres 6-8 parcourus par la phase liquide du système.

Les surfaces d'échange ont été ajustées par tâtonnements en mettant en série un nombre de ces tubes plus ou moins grand pour les différents passages, jusqu'à avoir un profil thermique du liquide le long du circuit, satisfaisant. Ce profil thermique était indiqué par l'ensemble des thermomètres T_1 à T_4. Nous sommes arrivés pour la vitesse de circulation réalisée à inclure toutes les lectures de température dans un intervalle de 0,1°C.

A la suite de E_1 le liquide traversait le compensateur. Le rôle de ce compensateur était, en faisant varier son volume, de maintenir le niveau du liquide constant dans le saturateur à gaz après chaque prélèvement de liquide en vue du dosage de $[Me^{++}]_T$. Il était constitué d'un tube rigide de PVC de 50 mm de diamètre intérieur dans lequel pouvait pénétrer un piston dans l'axe duquel se faisait le départ du liquide. L'étanchéité de ce piston était assurée par cinq segments toriques en caoutchouc chargé, légèrement enduits de graisse siliconée.

(*) Chlorure de polyvinyle, Marque Afcodur.

L'ensemble de ce circuit était mis en légère dépression du fait de sa position en amont de la pompe W. Cette dépression avait pour effet de permettre de détecter les défauts d'étanchéité éventuels par formation de petites bulles d'air visibles dans les durites en nylon. En fait cette dépression était surtout nécessaire pour éviter le refoulement du liquide dans le capillaire de l'électrode au calomel, ce qui aurait causé des erreurs sur le potentiel de référence. Nous reverrons cette question à propos des mesures de pH.

L'étanchéité du piston de compensateur n'était pas parfaite surtout immédiatement après un changement de position. Pour éviter des rentrées d'air à ce niveau nous avons été amené à usiner entre deux logements de segments un chambrage assez volumineux que les gaz s'échappant du saturateur traversaient avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Ainsi les éventuels passages de gaz dans le circuit liquide étaient sans influence sur l'équilibre. Un piège à bulle non figuré sur le schéma stoppait immédiatement les bulles à leur sortie du compensateur.

Après un deuxième passage dans un échangeur E_2 le liquide était envoyé sur le saturateur à solide. Ce saturateur composé comme tous les autres éléments d'un tube de PVC de diamètre 50 mm. contenait le carbonate solide à étudier. Un jeu de robinets R_6 et R_7 permettait éventuellement le passage en by-pass.

Les cristaux étudiés étaient emprisonnés entre 2 plaques de PVC largement perforées et revêtues d'une soie à blutter en nylon empêchant les entrainements de particules solides.

Pour avoir une bonne définition du produit de solubilité il était nécessaire de travailler sur des cristaux suffisamment gros. Pour avoir une mise en équilibre rapide il était au contraire souhaitable d'avoir une granulométrie aussi petite que possible.

En plus de ces deux exigences opposées nous avons constaté que des cristaux trop fins étaient plaqués contre la soie à blutter supérieure et l'encrassaient très rapidement au point de réduire de façon catastrophique la vitesse de circulation. Pour une taille légèrement supérieure la suspension de cristaux dans le liquide avait un comportement thixotropique, pour certains régimes de rotation de la pompe les cristaux étaient maintenus en suspension entre deux eaux, pour des régimes un peu différents ils s'agglutinaient, se déplaçaient en bloc et venaient former un véritable bouchon à la partie supérieure.

Par tâtonnements nous avons trouvé que la fraction minérale convenant le mieux était celle qui passait entre les tamis Afnor n° 25 et 28. Cela correspond à des mailles respectivement égales à 0,25 et 0,5 mm. de côté.

Après passage sur un thermomètre le liquide était admis dans la chambre de mesures (M).

Des tubes inclinés débouchant à l'extérieur de l'enceinte calorifugée permettaient la mise en place des électrodes de mesure. La hauteur de ces tubes était ajustée de telle façon que leur extrémité soit légèrement plus haute que le niveau libre du liquide dans le saturateur à gaz afin que montage et démontage des électrodes du pHmètre soient possible en cours de fonctionnement en arrêtant seulement la pompe de circulation W. Les prélèvements pour dosage du cation se faisaient aussi par ces tubes en enfonçant une pipette jusqu'au centre de la chambre de mesure.

L'électrode du conductimètre était montée à demeure. Les électrodes du pHmètre n'étaient montées qu'au moment des mesures, immédiatement après standarnisation dans un tampon. Elles étaient démontées

immédiatement après pour éviter que la légère dépression régnant en M ne fasse passer une quantité notable de ClK à travers le capillaire de l'électrode au calomel. Etant donné la dilution causée par le volume total du liquide (1,5 litre) les passages de ClK ont toujours été négligeables et indescellables par conductimétrie.

Les deux groupes d'électrodes n'étaient jamais raccordés simultanément à leurs récepteurs respectifs. En effet les lignes de champ correspondant à l'électrode du conductimètre envahissaient toute la chambre de mesure et se bouclaient même en partie par le circuit extérieur, provoquant des courants vagabonds qui polarisaient le couple verre-calomel utilisé pour la mesure du pH. Pour réduire cet effet nous avons été amenés à séparer les deux couples d'électrodes dans deux cuves distinctes raccordées par 30 cm de durite souple et à ne monter les électrodes du pHmètre que lorsque celle du conductimètre était débranchée.

Après un nouveau passage dans l'échangeur E_2 le liquide pouvait passer dans une chambre d'expérience pourvue de fenêtres de plexiglass permettant de suivre et de photographier le comportement d'un échantillon minéral dans un milieu que l'on pouvait conditionner à la demande. Dans toutes les mesures destinées à relever les diagrammes de solubilité cette chambre n'était évidemment pas en circuit.

Le parcours était bouclé après un dernier passage dans E_1.

A ce circuit primaire se superposaient des circuits annexes :

1) *Circuit gazeux.*

Les mélanges air-CO_2 étaient faits dans des bouteilles pour air comprimé pouvant contenir 7 m^3 de gaz à 150 bars.

La bouteille étant vide on envoyait à l'intérieur du CO_2 pur jusqu'à ce que la surpression, mesurée selon le cas sur un manomètre à eau ou à mercure, atteigne la valeur préalablement calculée en fonction du mélange désiré. La bouteille était alors raccordée à une bouteille d'air comprimé pur (air respirable de l'Air Liquide) et la pression totale était amenée à 75 bars (éventuellement 100 bars pour les essais de longue durée). La pression était contrôlée avec un manomètre de précision.

Pour assurer au mélange une homogénéité parfaite la bouteille était conservée sur une grille chauffante Ch_2 dissipant 50 watts ce qui était suffisant pour créer à l'intérieur de la bouteille un courant de convection assurant un continuel brassage du mélange gazeux.

Après détente le gaz passait dans un bulleur Bh permettant de visualiser le débit et de l'ajuster par manœuvre du robinet R_9. Un robinet à 3 voies V permettait alors d'envoyer le mélange soit dans l'appareil, soit dans le CO_2 mètre à barbotage qui sera décrit ultérieurement.

A son entrée dans l'appareil le gaz était humidifié en H pour éviter toute modification de la phase liquide par évaporation. Nous avons vu que la température de l'humidificateur était égale à celle du liquide primaire du fait du passage de ce dernier dans le serpentin-échangeur. Le niveau de l'eau pouvait être maintenu par apport d'eau permutée en provenance de E, commandé par le robinet R_8.

L'humidificateur conditionnait aussi le gaz en température. Après contrôle de cette dernière le gaz était admis dans le satureur et évacué à l'extérieur à travers la chambre de garde du compensateur.

Le débit gazeux était de l'ordre de 300 l/jour donc très nettement surabondant pour avoir une constance parfaite de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse.

La pression totale au niveau de l'interface liquide-gaz était pratiquement égale, aux pertes de charge près, à la pression atmosphérique.

Un double détendeur, constitué par la mise en série d'un détendeur à butane avec le détendeur normal, assurait un écoulement parfaitement régulier du gaz.

2) *Circuit de refroidissement.*

Tous nos essais ayant été faits à 10 ou 15°C nous avons dû refroidir le système. Il est bien évident qu'en remplaçant le bac à glace G par un réservoir d'eau chaude on pourrait travailler au dessus de la température ambiante.

Le réservoir P contenait de l'eau permutée additionnée de Thymol pour prévenir tout développement de végétaux inférieurs. Une pompe centrifuge Pc commandée par l'intermédiaire d'un relais de puissance par le thermomètre à contact Tc_1 inséré dans le circuit primaire, envoyait cette eau dans l'appareil à travers un échangeur S_1.

A l'entrée dans l'appareil sa température était voisine de 1°C. Elle parcourait d'abord un jeu de serpentins d'ambiance dont l'élément principal S_2 était placé dans le souffle d'un ventilateur destiné à conditionner en température l'enceinte de mesure. Après passage dans les deux chemises d'eau de E_1 et E_2 cette eau faisait retour, au réservoir P.

L'apport de frigories d'ambiance ainsi réalisé n'était pas réglable puisque conditionné par le régime d'échange au niveau du circuit primaire. L'élément de réglage était apporté par une petite résistance chauffante Ch_1 commandée par un deuxième thermomètre à contact Tc_2. Avec une fourchette de réglage de 1°C entre Tc_1 et Tc_2 le fonctionnement était très satisfaisant quelles que soient les modifications saisonnières de la température extérieure.

L'enceinte extérieure était constituée d'un caisson en contreplaqué de 22 mm d'épaisseur. Les faces avant et arrière étaient percées de fenêtres en verre à doubles parois permettant la surveillance de l'intérieur.

Les cristaux de calcite que nous avons utilisé provenait d'un lot de spath d'Islande particulièrement pur.

Par spectographie d'émission (*) nous avons descellé de très faibles traces de magnésium.

Nous n'avons pas pu faire de déterminations quantitatives en raison du travail considérable que cela aurait demandé mais, pour fixer les idées, précisons que les teneurs en magnésium descellées étaient nettement inférieures à celles que l'on peut trouver dans un carbonate de calcium RP Prolabo.

Après concassage les cristaux étaient tamisés, la fraction Afnor 25-28 isolée était lavée dans un courant d'eau permutée jusqu'à ce que toutes les particules fines adhérant aux cristaux aient été éliminées. Ces cristaux étaient ensuite traités par un courant d'eau permutée additionnée d'EDTA, destiné à complexer les traces d'impuretés présentes en surface puis, par un courant d'eau chargé en CO_2. Après ces traitements les cristaux étaient placés dans le saturateur.

L'aragonite provenait d'un gisement particulièrement beau situé dans la grotte du Pourtillou (Ariège). Après plusieurs triages à la main pour

---

(*) Toutes nos analyses ont été effectuées dans le Laboratoire du Professeur Trichet à l'Institut de spectographie de la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous tenons à remercier ici Monsieur le Professeur Trichet pour toutes les facilités qu'il nous a accordées.

éliminer les inclusions étrangères le traitement des longues aiguilles recueillies était le même que pour la calcite.

Par spectrographie d'émission nous avons reconnu la présence de faibles traces de manganèse et de cuivre.

Les cristaux de nesquéhonite que nous avons utilisés ont été préparés au laboratoire à partir de carbonate de magnésium RP Prolabo qui s'est révélé être de l'hydromagnésite aux rayons X.

Dans une cuve en pyrex de 40 litres nous avons saturé de carbonate RP une eau permutée parcourue en permanence par un courant de CO_2 pur. Après disparition totale du solide le courant de CO_2 a été coupé et la solution laissée à elle-même dans la cuve surmontée d'un couvercle ne laissant qu'un très faible passage avec l'atmosphère extérieure pour obtenir un départ de CO_2 très lent. Après deux mois environ nous avons pu recueillir en surface de splendides cristaux en aiguilles d'environ 3 mm de long qui se sont révélées être de la nesquéhonite pure aux rayons X. En raison de leur hygroscopicité ces cristaux ont été utilisés tels quels, sans concassage.

Le passage de l'hydromagnésite à la nesquéhonite résulte de la reprécipitation dans un milieu relativement riche en CO_2.

Le dosage du cation était fait par complexométrie. Nous avons utilisé une microburette Metrohm à piston donnant 1/100 de cm^3. Le prélèvement était de 10 cm^3, la solution de complexon 3 Merck (EDTA) M/200 était titrée par rapport à des solutions étalons de calcium préparées en pesant 1 g de CO_3Ca RP et en le dissolvant dans la quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique N avant de porter à 1 litre.

L'indicateur était le noir d'Eriochrome T en solution fraîche dans l'alcool éthylique additionné de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Le prélèvement de 10 cm^3 était additionné de 1 cm^3 d'un mélange tampon $ClNH_4$-NH_4OH à pH 10 contenant un peu de complexonate de magnésium agissant sur l'indicateur de virage.

Nous nous sommes guidés pour la mise au point de ce dosage sur l'excellente publication que le Cebedeau a consacrée à ce sujet [99].

Pour éviter une amorce de précipitation du CO_3Ca par remontée du pH consécutive à l'addition du tampon nous avons pris soin de diluer le prélèvement par de l'eau permutée et, après un essai d'orientation, d'introduire la presque totalité du complexon *avant* de mettre le tampon et l'indicateur.

Les dosages étaient parfaitement reproductibles et la précision peut être fixée en toute certitude à $\pm$ 0,25 mg/l.

Le problème de la mesure du pH nous a paru particulièrement important.

Nous avons utilisé un comparateur Metrohm E 322 donnant une précision de 0,005 pH. Nous avons préféré un comparateur à un appareil à lecture directe en raison de la meilleure stabilité de ce montage et de son absence totale de dérive.

Toutefois la grande sensibilité et la parfaite stabilité de l'appareil de mesure ne peuvent être exploitées que si le capteur garantit des performances identiques. C'est là semble-t-il que réside le problème majeur des mesures de pH, problème que les constructeurs passent soigneusement sous silence et qui est pourtant d'une importance pratique fondamentale.

Le problème a été parfaitement posé par Maronny [67] et nous ne pouvons mieux faire que de reprendre ses propres termes pour cons-

tater que « la mesure du pH repose finalement sur la mesure de la tension d'une cellule à deux compartiments opposant, à travers le milieu étudié, une électrode au calomel du type saturé et une électrode réversible par rapport aux ions H^+, en général, une électrode de verre.

Ces appareils doivent donc être étalonnés avec un milieu dont le pH est parfaitement connu. La première condition pour obtenir le pH réel d'un milieu inconnu est donc de pouvoir disposer d'un milieu de référence bien établi, et c'est à cela que visent les diverses échelles de pH proposées. Mais ceci n'est pas suffisant car le mode opératoire de la mesure du pH introduit une tension de jonction qui ne demeure pas forcément identique quand l'on passe d'un milieu étalon au milieu inconnu.

Cette variation de tension de jonction est indéterminée quand la solution étudiée présente une force ionique très différente de celle du milieu de référence ».

On peut aller plus loin encore et remarquer avec Laloi [70] que même à supposer qu'aucune indétermination opératoire ne subsiste la définition même de la notion de pH qui fait intervenir pour sa mesure l'hypothèse de Mac Innes : $f_{Cl^-} = f_{K^+} = \pm f_{ClK}$ est de ce fait abitraire et n'a pas de signification physique absolue.

On peut ajouter à cela les difficultés rencontrées aux pH élevés où l'électrode de verre devient sensible aux ions alcalins.

Ainsi donc la mesure du pH n'apparaît pratiquement possible avec précision que par rapport à une convention constituée par le protocole opératoire.

Il convient donc de bien poser les termes de cette convention.

1) Nous avons utilisé deux types d'électrodes de verre. En premier lieu une électrode combinée EA 121 T de Metrohm à très forte résistance électrique (parois de verre épaisses). Ce type d'électrode est robuste et c'est là son principal intérêt mais il présente un temps de réponse assez important qui pour certaines applications cinétiques peut devenir gênant. Nous avons préféré par la suite une électrode Tacussel type TB à plus faible résistance, ce qui est sans importance pratique puisque le pH mètre a une impédance d'entrée extrêmement élevée qui interdit quand même tout débit conséquent du couple de mesure. Cette électrode qui s'équilibre très rapidement nous a donné toute satisfaction. Nos mesures se situant dans une zone de pH suffisamment bas nous n'avons jamais eu à effectuer de correction d'alcalinité.

2) L'électrode de référence de l'électrode combinée Metrohm nous a causé bien des ennuis. La jonction est faite dans ce type d'électrode par une mèche capillaire d'amiante noyée dans la paroi de verre. Ce dispositif empêche un écoulement notable du ClK de remplissage ce qui est avantageux lorsqu'on veut aussi faire des mesures de résistivité sur le système. En contre-partie l'écoulement du ClK n'est pas suffisant pour assurer une jonction homogène et des tensions de jonction parasites apparaissent. Par ailleurs ce capillaire s'encrasse très facilement et se bouche assez fréquemment. La tension de référence est très mal définie et la reproductibilité des mesures en souffre beaucoup. Nous avons abandonné les électrodes Metrohm au profit d'une électrode Tacussel type C4 dont la jonction par poreux céramique de 4 mm de diamètre assure une reproductibilité parfaite des mesures. Pour éviter un écoulement qui aurait pu être gênant à longue échéance du ClK de remplissage nous avons pris

soin de ne monter cette électrode sur la cuve de mesure que pour la durée de ces mesures. La pression au point d'utilisation étant très légèrement inférieure à la pression extérieure aucun refoulement de liquide dans le capillaire n'était possible.

De plus pour avoir un parfait équilibre thermique des électrodes et partant une concentration du ClK de jonction correspondant parfaitement à la saturation à la température d'expérience, les électrodes étaient conservées en permanence dans une solution de ClK saturée placée dans un thermostat réglé à la température d'expérience.

Ce petit thermostat qui contenait aussi les mélanges tampons de référence est visible sur la partie gauche de la photo 4 planche 1.

3) Comme milieu de référence nous avons utilisé pour standardiser l'électrode Metrohm le tampon Merk aux phosphates dont le pH en fonction de la tempértaure nous a été obligeamment communiqué par le fabricant :

20°C	7,00 ± 0,02
15°C	7,02 ± 0,02
10°C	7,04 ± 0,02
5°C	7,07 ± 0,02

L'avantage de ce dispositif était de n'utiliser que du matériel disponible sur le marché et conférant donc aux mesures faites dans ces conditions des possibilités de reproduction intéressantes dans la pratique. Cependant la précision de définition du pH de référence étant tout de même insuffisante (incertitude maxi de 0,04) nous nous sommes retournés vers les milieux étudiés et proposés par le National Bureau of Standards.

Nous avons utilisé le tampon aux phosphates de Bates et Scholes [28] constitué d'un mélange de $PO_4H\,Na_2$ à 0,025 m et de PO_4H_2K à 0,025 m.

Le pH de ce milieu est de :

6,98 à 0°C	
6,95 à 5°C	
6,92 à 10°C	
6,90 à 15°C	la précision est de ± 0,005
6,88 à 20°C	
6,86 à 25°C	

Maronny et Valensi [56] ont montré qu'il est possible de réduire la tension parasite introduite par la jonction ClK-milieu inconnu en faisant la standardisation par rapport à un tampon ayant une résistivité voisine de celle du milieu à mesurer. Malheureusement les systèmes CO_2-H_2O-Carbonate que nous étudions ici ont des résistivités allant en gros de 1000 à 10.000 Ω cm alors que les tampons aux phosphates ont des résistivités de l'ordre de 50 Ω cm. Si l'on voulait réduire cette résistivité il faudrait opérer sur des tampons si dilués que leur conservation et la précision de leur étalonnage seraient certainement très compromis. Nous avons donc accepté cette petite incertitude sur la tension de jonction comme étant inéluctable.

Le tampon CO_3Li_2 0,01 m - CO_2HK 0,01 m — ClK 0,1 m proposé par Marrony [67] et dont il a été question à propos des valeurs numériques de pK_2 nous a paru beaucoup trop éloigné de la zone de nos mesures de pH pour pouvoir être utilisé, en dépit de l'avantage déjà signalé de donner à la fois une origine de l'échelle de mesure des pH et une valeur de

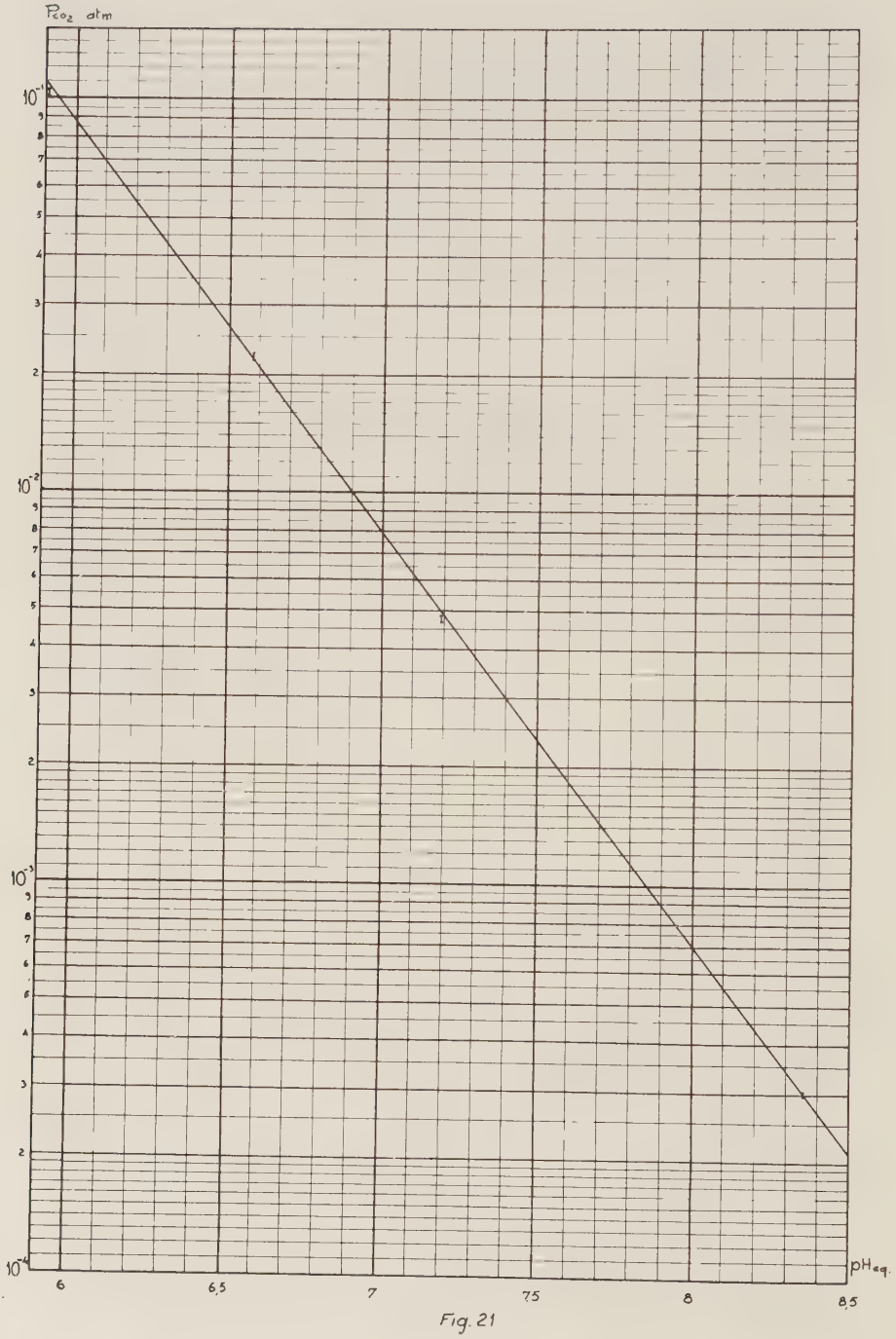


Fig. 21

pK_2 cohérentes. Par ailleurs sa résistivité de l'ordre de 100 Ω cm n'apportait aucune amélioration sur le plan de la correction de tension de jonction liquide.

Afin de nous rendre compte de l'importance des divergences possibles les premières séries de mesures ont été faites à la fois avec le jeu d'électrodes Tacussel standardisées par le tampon du N.B.S. et avec l'électrode combinée Metrohm standarnisée par le tampon Merk. Par la suite nous n'avons utilisé que les électrodes Tacussel et le tampon N.B.S.

La pression partielle de CO_2 des mélanges gazeux était titrée avec le CO_2 mètre à barbotage dont nous avons donné une description par ailleurs [78].

Rappelons-en brièvement le principe : le gaz à titrer est amené à barboter dans une solution de CO_3HNa 2.10^{-3} N, chargée en ClK (0,1 N pour rendre les variations de la force ionique totale négligeables et maintenue à 10°C dans un thermostat. Un couple électrode de verre-calomel mesure le pH d'équilibre obtenu après quelques minutes de barbotage.

Avec des concentrations de cet ordre le pH restait constamment inférieur à 8,3 pour la plage des pressions partielles de CO_2 que nous avons utilisé et la réponse du pH en fonction de log de la pression partielle de CO_2 était linéaire.

Nous avons étalonné ce montage à l'aide de tubes de gaz étalons que nous a fourni l'Air Liquide, correspondant aux teneurs ci-dessous :

CO_2	Oxygène 99,98	Azote U
—	—	—
10,2 ± 0,2 %	17,6 ± 0,2 %	env. 72 %
2,22 ± 0,05 %	19,8 ± 0,2 %	env. 78,2 %
0,48 ± 0,01 %	19,9 ± 0,2 %	env. 79,5 %

La courbe d'étalonnage est donnée en figure 21.

Après divers essais avec des électrodes combinées à très forte résistance nous avions constaté des décalages d'une électrode à l'autre [78]. Nous avons utilisé alors le couple d'électrodes Tacussel TB-C4 à faible résistance et capillaire de large surface et les résultats ont été alors très nettement améliorés.

Les mesures ainsi faites étaient reproductibles au 1/100 de pH, la précision du dosage est donc en valeur relative de 2,3 %, à notre avis très comparable à la précision réelle des autres modes de dosages, absorption dans l'infra-rouge en particulier. La mise en œuvre en est par contre infiniment plus facile. Le dosage demandait 2 manœuvres de robinets et 3 à 5 minutes d'attente.

La solution était renouvelée périodiquement mais nous n'avons jamais constaté de vieillissement notable.

Les électrodes de mesure et le tampon de standarnisation étant les mêmes que pour les mesures du pH du système étudié on réalisait en quelque sorte un recalage absolu de la pression partielle de CO_2 du système sur le milieu de référence qu'était la solution de CO_3HNa puisque les éventuels décalages, en particulier sur la tension de jonction liquide, se retrouvant sur le système et sur le CO_2 mètre étaient ainsi compensés.

Les mesures de résistivité ont été faites avec une cellule CM O2 et un conductimètre CD6 de Tacussel.

Les mesures comportaient deux phases :

Au début d'un cycle de mesures le satureur à solide n'était mis en service que par intermittences. Après chaque passage dans le satureur le liquide était surveillé par pHmétrie jusqu'à ce qu'il soit en équilibre vis-à-vis de la phase gazeuse ce qui demandait en général quelques heures et se traduisait par un pH d'équilibre de sous-saturation mesuré et noté. On mesurait de même $[Me^{++}]_T$ et la conductivité puis le satureur solide était remis en service plus ou moins longtemps selon la position du système vis-à-vis de l'équilibre de saturation et le même processus était repris jusqu'à ce que l'on se trouve à proximité de l'équilibre de saturation. La courbe pH = f $[Me^{++}]_T$ à pression partielle de CO_2 constante était ainsi relevée. Cela prenait en général les 2 premiers jours du cycle de mesure Par la suite le satureur à solide était laissé constamment en circuit, les électrodes de pHmètre enlevées et l'obtention de l'équilibre surveillée par conductimètrie et titrage de $[Me^{++}]_T$. On admettait que l'équilibre était atteint quand les lectures étaient inchangées depuis 48 H. Le cycle total durait 8 à 10 jours.

Dans un certain nombre d'essais nous avons ajouté au liquide de très petites quantités d'une solution d'EDTA pratiquement sans effets sur le dosage du cation et destiné à complexer les éventuelles impuretés libérées par la dissolution des cristaux. Nous n'avons jamais constaté de divergence notable avec les équilibres obtenus sans ces additions.

b) Résultats expérimentaux obtenus avec les carbonates de calcium.

Notre ambition en commençant ce travail était de relever les diagrammes de solubilité complets de la calcite et de l'aragonite à 0, 5, 10, 15 et 20°C. Il nous a fallu un an et demi de travail continu après la construction et la mise au point de l'appareillage pour obtenir un nombre de points de mesure suffisant pour avoir une bonne idée des diagrammes de ces deux variétés pour les seules températures de 10 et 15°C et dans la gamme de pressions partielles de CO_2 allant de 3.10^{-4} à 5.10^{-2} atmosphères. Ces températures et cet intervalle de pressions partielles correspondent aux conditions rencontrées le plus fréquemment dans les systèmes naturels qui sont à l'origine des formations carbonatées.

Nous pensons qu'il faudrait encore deux années de travail continu pour épuiser notre programme primitif.

Il ne nous a pas été possible de travailler sur la vatérite car, dans cet intervalle de températures, cette variété cristalline est très instable et au contact de l'eau elle se transforme très rapidement en aragonite ou même en calcite.

L'aragonite, bien qu'elle ne soit pas thermodynamiquement la variété stable dans ces conditions, peut demeurer au contact de l'eau suffisamment longtemps pour que des mesures soient possibles. Toutefois après deux ou trois mois de fonctionnement continu du satureur à aragonite nous avons commencé à obtenir des résultats systématiquement trop faibles qui sont redevenus normaux après remplacement de la charge de cristaux. Nous pensons

qu'une transformation en calcite avait du s'amorcer sur certains cristaux d'aragonite.

Les résultats des mesures sont reportés sur les figures 22 à 29.

Nous examinerons successivement :

— les courbes d'évolution, à pression partielle de CO_2 constante, des systèmes soussaturés.

— les courbes d'équilibre avec le couple de variables $[Ca^{++}]_T$ pH.

— les courbes d'équilibre avec le couple de variables $[Ca^{++}]_T$ Pco_2.

— les courbes d'évolution de la résistivité en fonction de $[Ca^{++}]_T$ pour les systèmes soussaturés.

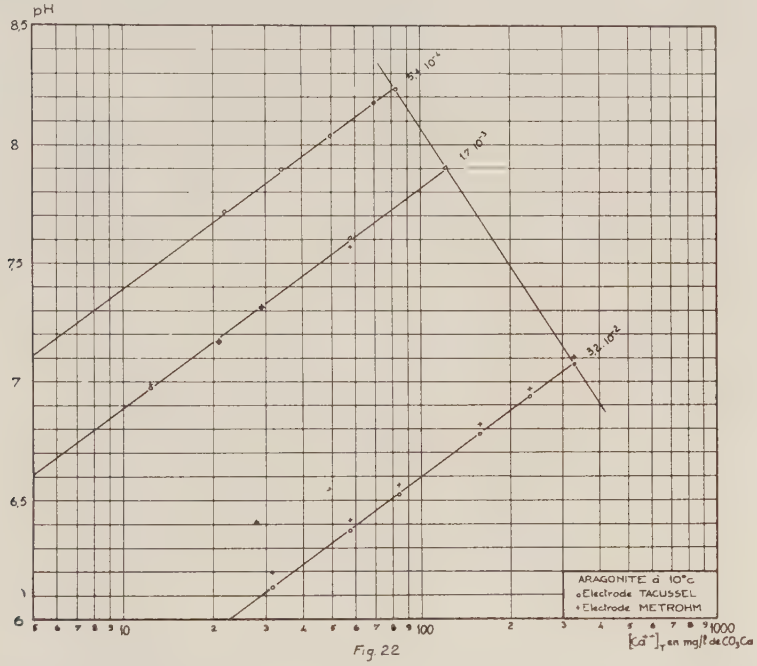


Fig. 22

1) *Courbes d'évolution à pression partielle constante des systèmes soussaturés.*

Les figures 22 à 25 montrent que dans la plage des mesures effectuées le pH reste constamment inférieur à 8,3. On peut donc négliger les ions CO_3^{--}, H^+ et OH^- devant les autres ions. A partir de la condition de neutralité électrique on établit alors immédiatement l'expression :

$$(25) \qquad [Me^{++}]_T = \frac{\left\{\frac{P_{CO_2}}{D}\frac{10^{pH-K_1}}{f_{CO_3^{--}}}\right\}\left\{\frac{1}{f_{Me^{++}}} + 10^{2pH-K_1-K_2+K_S}\frac{P_{CO_2}}{D}\right\}}{\frac{2}{f_{Me^{++}}} + \frac{P_{CO_2}}{D}\frac{10^{pH-K_1+K_4}}{f_{CO_3Me^{++}}}}$$

Pour que cette expression conduise à une variation linéaire de $[Me^{++}]_T$ en fonction du pH il faut que $10^{2pH+K_3-K_1-K_2}\frac{P_{CO_2}}{D}$ soit négligeable devant $\frac{1}{f_{Me^{++}}}$ et que $\frac{10^{pH-K_1+K_4}}{f_{CO_3HMe^+}}\frac{P_{CO_2}}{D}$ soit négligeable devant $\frac{2}{f_{Me^{++}}}$.

L'allure linéaire des courbes d'évolution à pression partielle de CO_2 constante occupant la partie gauche des figures 21 à 24 montre qu'il en est ainsi ici.

On peut d'ailleurs évaluer les importances relatives de ces divers termes en faisant un calcul approché à partir des valeurs numériques disponibles dans la littérature.

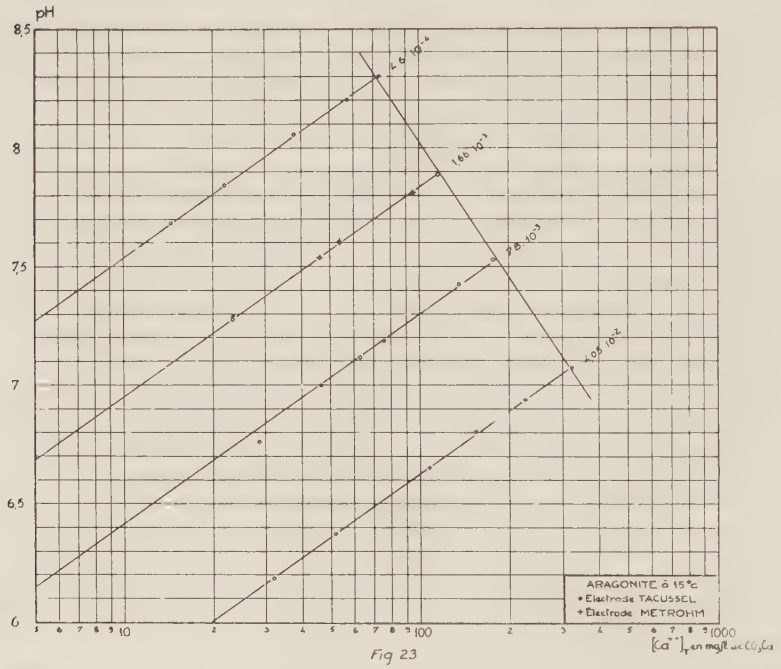


Fig 23

C'est ainsi qu'en utilisant les valeurs de K_1 et K_2 retenues pour 10°C au chapitre précédent et la valeur de K_4 donnée par Greenwald [22] pour 22°C qui est la seule disponible, on peut faire l'évaluation suivante, pour des configurations du système que l'on peut considérer comme des limites très larges de la zone étudiée :

P_{CO_2}	pH	$10^{pH-K_1+K_4}\frac{P_{CO_2}}{D}$
10^{-1}	6,5	$2{,}6.10^{-2}$
	5	$8{,}3.10^{-4}$
10^{-4}	8,5	$2{,}6.10^{-3}$
	6,5	$2{,}6.10^{-5}$

Ces valeurs sont à rapprocher de 2 si l'on néglige les coefficients d'activité en première approximation.

Si l'on se fixe 3 % comme valeur limite de la correction pour formation de CO_3HCa^+ expérimentalement descellable de façon significative, on voit que cette correction ne peut intéresser que des systèmes dont $[Ca^{++}]_T$ est supérieur à environ 400 mg/l ce qui suppose des pressions partielles de CO_2 supérieures à 10^{-1} atmosphère.

De la même façon on peut dresser un tableau des valeurs du terme correctif concernant la formation de CO_3Ca° pour les mêmes valeurs limites.

P_{CO_2}	pH	$10^{2pH+K_5-K_1-K_2}\frac{P_{CO_2}}{D}$
10^{-1}	6,5	$5{,}25.10^{-4}$
	5	$5{,}25.10^{-7}$
10^{-4}	8,5	$5{,}25.10^{-3}$
	6,5	$5{,}25.10^{-7}$

La correction est ici totalement insignifiante.

Son importance va en croissant pour les pH de plus en plus élevés puisque la concentration des ions CO_3^{--} croit exponentiellement avec le pH alors que la concentration de Ca^{++} décroit beaucoup plus lentement. On peut évaluer aux environs de 9 le pH au-dessus duquel la correction deviendrait expérimentalement descellable.

L'équation (25) conduit alors à :

$$[Ca^{++}]_T = \frac{P_{CO_2}}{D}\,\frac{10^{pH-K_1}}{2\,f_{CO_3H^-}} \qquad (25')$$

expression qui nous a servi à recalculer K_1 sous la forme :

$$K_1 = pH + \log P_{CO_2} - \log D - \log 2 - \log f_{CO_3H^-} - \log [Ca^{++}]_T \qquad (25'')$$

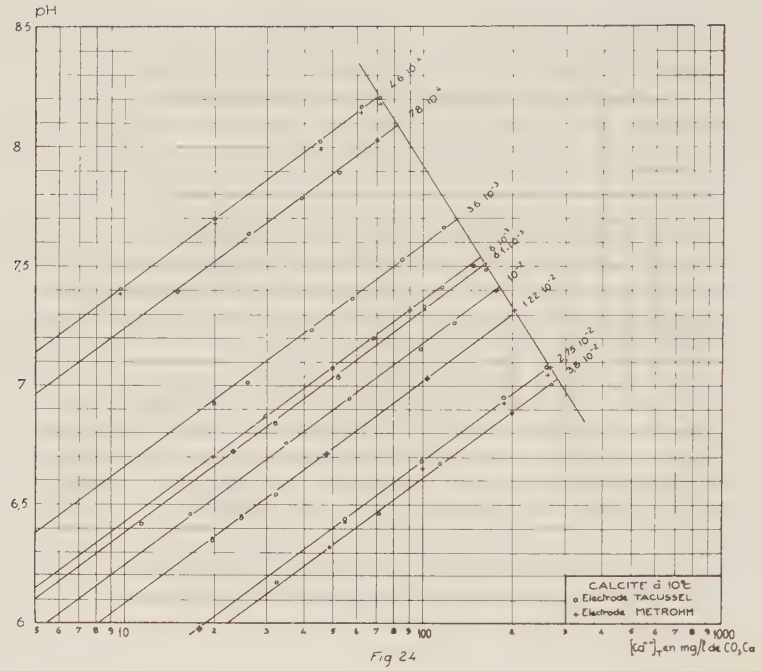

pH
8,5
8
7,5
7
6,5
6
4,6 10⁻⁴
7,8 10⁻⁴
3,6 10⁻³
6 10⁻³
8,1 10⁻³
10⁻²
1,22 10⁻²
2,75 10⁻²
3,6 10⁻²
CALCITE à 10°c
o Electrode TACUSSEL
+ Electrode METROHM
[Ca⁻⁻]T en mg/l de CO₃Ca

Fig 24

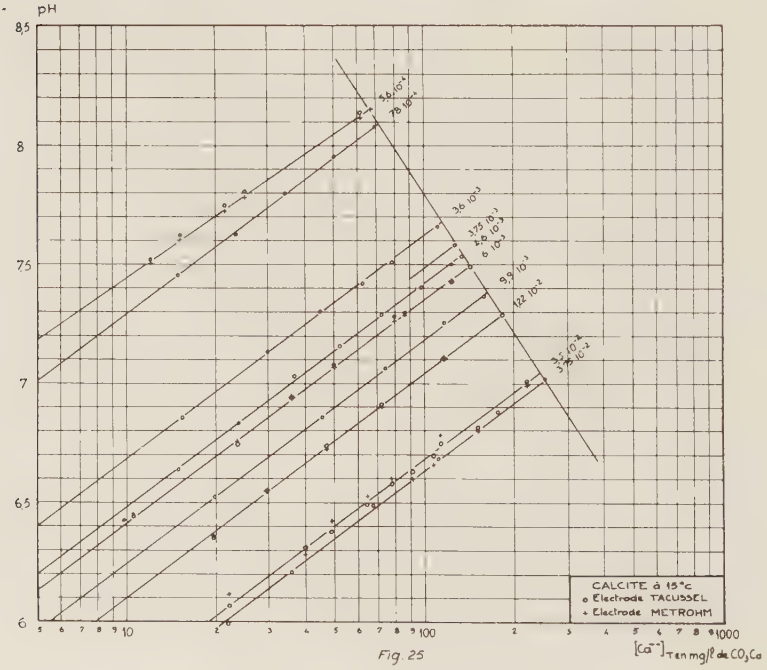

pH
8,5
8
7,5
7
6,5
6
3,6 10⁻⁴
7,8 10⁻⁴
3,6 10⁻³
3,75 10⁻³
2,6 10⁻³
10⁻³
9,9 10⁻³
1,22 10⁻²
3,7 10⁻²
3,6 10⁻²
CALCITE à 15°c
o Electrode TACUSSEL
+ Electrode METROHM
[Ca⁻⁻]T en mg/l de CO₃Ca

Fig. 25

l'équation (25') traduit la prédominance des bicarbonates devant les autres ions, ce qui peut s'écrire $[CO_3H^-] \simeq 2\ [Ca^{++}]$ et par conséquent il vient :

$$\mu = \tfrac{1}{2} \{ [CO_3H^-] + 4\ [Ca^{++}] \} = 3\ [Ca^{++}]$$

le coefficient d'activité de CO_3H^- sera calculé par l'expression de Debye et Huckel.

Les figures 22 à 25 montrent donc que l'on peut grouper les points de mesure sur des droites qui sont très sensiblement parallèles.

Le groupage des mesures effectuées avec l'électrode combinée Metrom est moins satisfaisant, vraisemblablement à cause du comportement plus capricieux de l'électrode de référence mais, dans l'ensemble, ces mesures recoupent très bien celles qui ont été faites avec le couple d'électrodes Tacussel.

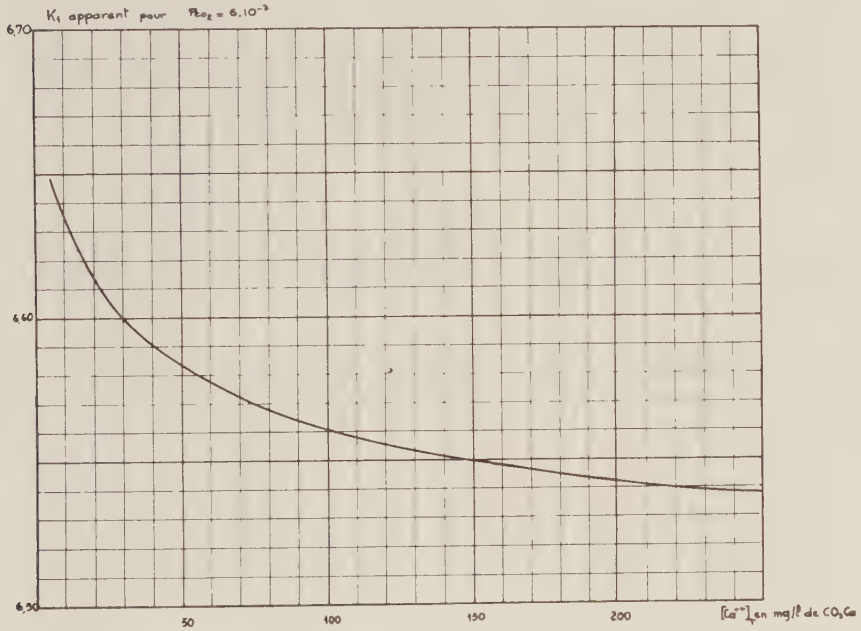


Fig. 26

Du point de vue pratique, sur ces systèmes peu minéralisés, les électrodes distinctes, à faible résistance électrique semblent donc préférables aux électrodes combinées.

Toutefois la pente commune de ces droites est légèrement trop faible. Si l'on applique l'équation (25'') le long de l'une d'elles on obtient pour K_1 une valeur systématiquement croissante à mesure que la minéralisation diminue (fig. 26).

Cette dérive est trop forte pour provenir d'une correction incorrecte au niveau du coefficient d'activité. Par ailleurs la force ionique est suffisamment faible pour que la forme de l'équation de Debye et Huckel utilisée soit satisfaisante.

Nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas d'une erreur de titre de la solution de complexon utilisée pour le dosage du calcium. Une telle erreur se traduirait d'ailleurs par une correction du type :

$$[Ca^{++}] \text{ réel} = \alpha\,[Ca^{++}]_T$$

qui conduirait à ajouter à (25") le terme log α, ce qui décalerait en bloc la position des droites mais serait sans influence sur leur pente.

Les termes en Pco_2, D et 2 étant évidemment constants le long d'une droite, l'erreur ne peut provenir que du terme en pH.

Il faut effectivement remarquer que les points de mesure situés les plus à gauche sur les courbes 21 à 24 correspondent à des systèmes dont la minéralisation totale est absolument insignifiante. Pour des teneurs en CO_3Ca dissous de 10 mg/l la résistivité varie à 10°C de 63000 Ω cm pour la pression partielle de $CO_2 = 4{,}6.10^{-4}$ atmosphère à 57.000 Ω cm pour la pression partielle de $CO_2 = 2{,}75.10^{-2}$ atmosphère, soit en moyenne 1000 fois la résistivité du tampon servant à la standarnisation des électrodes. Dans ces conditions la tension de jonction liquide parasite peut devenir considérable et c'est très vraisemblablement elle qui est à l'origine de la pente incorrecte.

La résistivité des milieux étudiés décroit très vite quand la minéralisation augmente. Pour une teneur en CO_3Ca dissous de 70 mg/l les résistivités précédentes sont réduites respectivement à 9.600 et 9.200 Ω cm. Pour 260 mg/l cette résistivité tombe à 2.800 Ω cm dans le deuxième cas.

On voit d'ailleurs sur la courbe 26 que la variation apparente de K_1 devient beaucoup plus faible pour les concentrations en CO_3Ca dissous supérieures à 100 mg/l. Entre 100 et 300 mg/l il semble que cette variation n'excède pas 0,03.

Du point de vue pratique il est donc possible de donner une valeur de K_1, définie à cette approximation près et par rapport aux conventions en matière de mesure de pH posées au début de ce chapitre, qui soit une valeur *apparente* utilisable aux alentours de la courbe de saturation et permettant de recouper les valeurs mesurées avec le résultat des calculs.

Il semble que certaines difficultés rencontrées industriellement en matière de recherche de traitement d'eaux très douces puissent être imputées à l'utilisation de diagramme d'équilibre qui négligeaient cet effet. Nous pensons aussi que les divergences sur K_1 signalées antérieurement [87 et 88] pourraient avoir cette origine.

Nous avons donc appliqué la relation (25") aux points d'intersection des droites d'évolution des systèmes soussaturés à pression partielle de CO_2 constante et des droites de saturation. Les résultats de ces calculs sont résumés ci-dessous :

10°C

$[Ca^{++}]_T$ mg/l de CO_3Ca	Pco_2 atm.	log Pco_2	B	pH	K_1
72	$4,6.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,662$	1,59	8,31	6,562
82	$7,8.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,892$	1,53	8,09	6,512
130	$3,6.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,556$	1,33	7,70	6,586
156	6.10^{-3}	$\bar{3} + 0,778$	1,25	7,53	6,558
161	$6,1.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,786$	1,24	7,51	6,536
180	10^{-2}	$\bar{2}$	1,19	7,41	6,60
205	$1,22.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,036$	1,15	7,32	6,556
265	$2,75.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,439$	1,04	7,08	6,559
285	$3,8.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,580$	1,01	7,03	6,62
82	$5,1.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,707$	1,53	8,23	6,467
122	$1,7.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,23$	1,36	7,9	6,49
330	$3,2.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,505$	0,94	7,08	6,525
$B = -\log 2D - \log f_{CO_3H^-} - \log [Ca^{++}]_T$			Moyenne = 6,547		

15°C

$[Ca^{++}]_T$ mg/l de CO_3Ca	Pco_2 atm.	log Pco_2	B	pH	K_1
66	$5,6.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,748$	1,55	8,15	6,448
72	$7,8.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,892$	1,52	8,08	6,492
114	$3,6.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,556$	1,31	7,68	6,546
126	$3,75.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,574$	1,27	7,58	6,424
134	$4,6.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,662$	1,24	7,53	6,432
143	6.10^{-3}	$\bar{3} + 0,778$	1,22	7,49	6,488
162	$9,9.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,995$	1,17	7,38	6,545
182	$1,22.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,086$	1,12	7,29	6,496
245	$3,5.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,544$	1,01	7,05	6,604
255	$3,25.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,574$	0,98	7,02	6,574
72	$4,6.10^{-4}$	$\bar{4} + 0,662$	1,52	8,30	6,482
118	$1,66.10^{-3}$	$\bar{3} + 0,22$	1,30	7,90	6,420
315	$4,05.10^{-2}$	$\bar{2} + 0,607$	0,88	7,07	6,557
$B = -\log 2D - \log f_{CO_3H^-} - \log [Ca^{++}]_T$			Moyenne = 6,500		

Les valeurs trouvées sont un peu inférieures à celles que nous avons retenues précédemment, toutefois le décallage n'excède pas 0,03.

Pour remonter jusqu'aux valeurs absolues il serait nécessaire d'extrapoler les droites relevées jusqu'à des concentrations en CO_3Ca dissous conférant aux systèmes des résistivités analogues aux résistivités des tampons utilisés pour la standarnisation des électrodes soit de l'ordre de 50 Ω cm. Il faudrait pour cela remonter jusqu'à des concentrations voisines de 10 g/l qui n'ont aucune réalité physique.

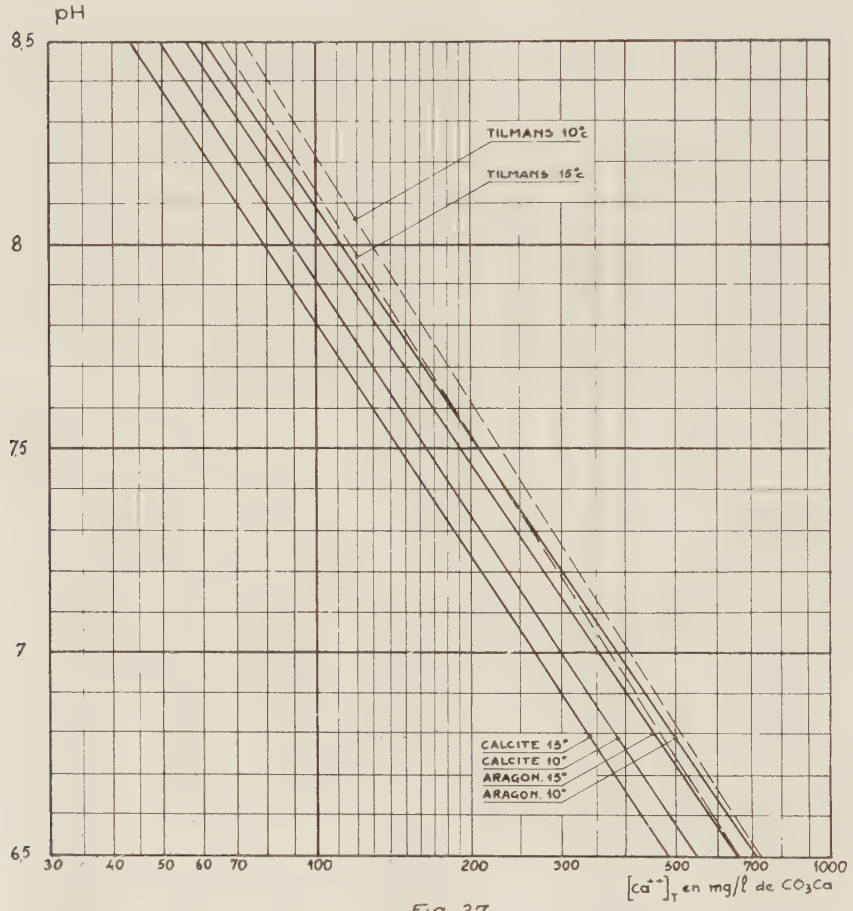


Fig. 27

Cette erreur systématique sur les mesures de pH en milieux très peu minéralisés est donc importante et cependant il ne semble pas qu'il en ait jamais été fait état dans les publications traitant de ce sujet.

Etant donné la bonne reproductibilité de ces mesures, à la seule condition de suivre un protocole expérimental relativement simple, il semble que dans l'étude des systèmes notablement soussaturés il

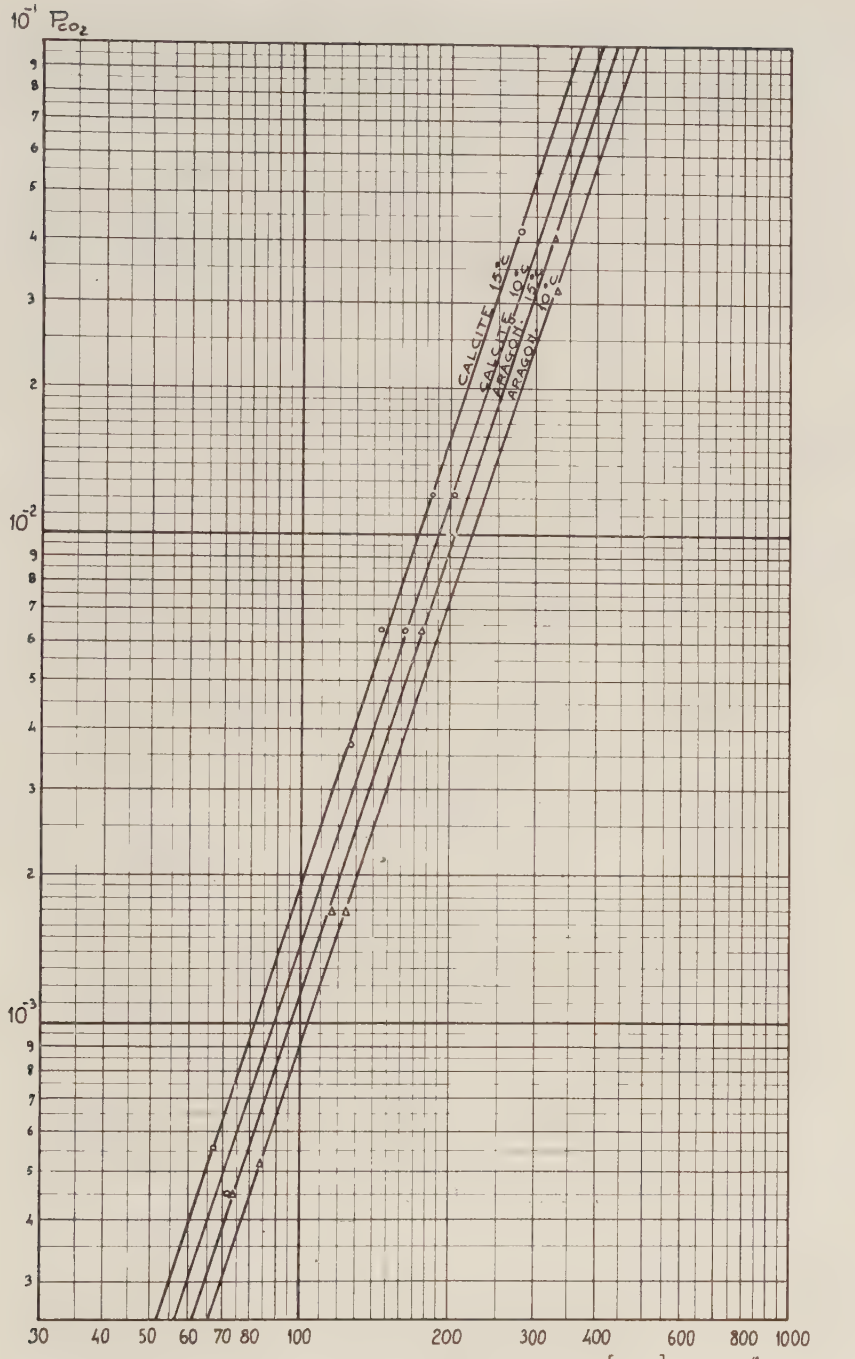

10^{-1} P_{CO_2}
10^{-2}
10^{-3}
CALCITE 15°C
CALCITE 10°C
ARAGONITE 15°C
ARAGONITE 10°C
30 40 50 60 70 80 100 200 300 400 600 800 1000
$[Ca^{++}]_T$ en mg/l de CO_3Ca

Fig. 28

soit préférable de se reporter aux abaques relevés expérimentalement comme ceux des figures 22 et 23 plutôt que de définir des valeurs apparentes de K_1 variant paramétriquement avec la teneur en CO_3Ca dissous.

2) *Etude de la courbe de saturation avec le couple de variables* $[Ca^{++}]_T$, *pH.*

Le bilan ionique que nous avons fait à propos des systèmes sous-saturés reste valable ici et dans la zone considérée seuls les ions CO_3H^- et Ca^{++} sont à prendre en considération.

L'équation (10) se réduit alors à :

$$[Me^{++}]_T = \sqrt{\frac{\pi}{2f_{Me^{++}}} \quad \frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}}}$$

d'où la possibilité de calculer π sous la forme :

$$\log \pi = 2 \log [Ca^{++}]_T - K_2 + pH + \log 2 + \log f_{Ca^{++}} + \log f_{CO_3H^-}$$

Nous avons rassemblé sur la figure 27, l'ensemble des courbes de saturation relevées. A titre de comparaison nous y avons aussi fait figurer les courbes de Tillmans, le décallage est important.

Pour $[Ca^{++}]_T$ = 200 ml/l de CO_3Ca, valeur qui correspond sensiblement au centre de la zone qui nous intéresse on peut calculer, en utilisant pour K_2 les données numériques de Maronny, les valeurs ci-dessous :

		10°C	15°C
$2 \log [Ca^{++}]_T$		$\bar{6} + 0{,}602$	$\bar{6} + 0{,}602$
$\log f_{Ca^{++}}$		$\bar{1} + 0{,}849$	$\bar{1} + 0{,}852$
$\log f_{CO_3H^-}$		$\bar{1} + 0{,}960$	$\bar{1} + 0{,}961$
log 2.....		0,301	0,301
Somme		$\bar{6} + 0{,}712$	$\bar{6} + 0{,}716$
$-K_2$.....		$\bar{16} + 0{,}222$	$\bar{16} + 0{,}283$
Calcite	pH.....	$7 + 0{,}32$	$7 + 0{,}22$
	log π.....	$\bar{9} + 0{,}542$	$\bar{9} + 0{,}503$
	π.....	$3{,}48.10^{-9}$	$3{,}2.10^{-9}$
Aragonite	pH.....	$7 + 0{,}53$	$7 + 0{,}44$
	log π.....	$\bar{9} + 0{,}752$	$\bar{9} + 0{,}723$
	π.....	$5{,}65.10^{-9}$	$5{,}3.10^{-9}$

Insistons encore sur le fait que la valeur calculée de π dépend étroitement des valeurs numériques utilisées pour les constantes qui s'introduisent dans le calcul. Du point de vue pratique il n'est pas nécessaire de connaitre la valeur exacte de π si l'on possède les courbes de saturation relevées expérimentalement.

3) *Courbe de saturation avec le couple de variable* $[Ca^{++}]_T$, Pco_2.

Les mêmes simplifications sont encore valables ici et l'équation (21) devient :

$$P_{CO_2} = \frac{4\,D\,10^{K_1-K_2}}{\pi}\,[Me^{++}]^3\,f_{Me^{++}}\,f^2_{CO_3H^-}$$

qui peut se mettre sous la forme

$\log \pi = K_1\text{-}K_2 + \log 4 + \log D - \log Pco_2 + 3 \log [Me^{++}]_T + \log f_{Me^{++}} + 2 \log f_{CO_3H^-}$ pour le calcul de π.

Les résultats sont reportés sur la figure 28.

En utilisant pour K_1 les valeurs que nous avons calculé et pour K_2 les valeurs de Maronny soit :

$K_1 = 6{,}547$ et $K_2 = 10{,}49$ à 10°C

$K_1 = 6{,}500$ et $K_2 = 10{,}433$ à 15°C

on peut faire, pour $[Ca^{++}]_T = 200$ mg/l de CO_3Ca, le calcul ci-dessous :

		10°C	15°C
3 log $[Ca^{++}]_T$		$\bar{9} + 0{,}903$	$\bar{9} + 0{,}903$
log $f_{Ca^{++}}$		$\bar{1} + 0{,}849$	$\bar{1} + 0{,}852$
2 log $f_{CO_3H^-}$		$\bar{1} + 0{,}920$	$\bar{1} + 0{,}923$
$K_1 - K_2 + \log 4 + \log D$		$\bar{3} + 0{,}939$	$\bar{2} + 0{,}021$
Somme		$\bar{11} + 0{,}611$	$\bar{11} + 0{,}699$
Calcite	Pco_2	$1{,}20.10^{-2}$	$1{,}57.10^{-2}$
	log Pco_2...	$\bar{2} + 0{,}079$	$\bar{2} + 0{,}196$
	log π.....	$\bar{9} + 0{,}532$	$\bar{9} + 0{,}503$
	π.....	$3{,}4.10^{-9}$	$3{,}2.10^{-9}$
Aragonite	Pco_2	$7{,}2.10^{-3}$	$9{,}5.10^{-3}$
	log Pco_2...	$\bar{3} + 0{,}857$	$\bar{3} + 0{,}978$
	log π.....	$\bar{9} + 0{,}754$	$\bar{9} + 0{,}721$
	π.....	$5{,}7.10^{-9}$	$5{,}25.10^{-9}$

La concordance est excellente avec les résultats obtenus au paragraphe précédent. Nous proposons de retenir :

pour la calcite : $3{,}2.10^{-9}$ à 15°C
$3{,}45.10^{-9}$ à 10°C

pour l'aragonite : $5{,}3.10^{-9}$ à 15°C
$5{,}65.10^{-9}$ à 10°C

Ici encore, la possession de courbes relevées expérimentalement rend sans importance pratique l'influence que peuvent avoir les valeurs numériques des constantes utilisées sur la valeur absolue de ces produits de solubilité.

4) *Evolution de la résistivité des milieux soussaturés en fonction de la quantité de carbonate solubilisé.*

Nous donnons en figure 29 les résultats relevés sur les systèmes soussaturés pour les températures de 10 et 15°C. Avec des coordonnées logarithmiques les variations sont très sensiblement linéaires. En raison des faibles différences de pentes, nous ne donnons que 3 groupes de résultats pour chaque température.

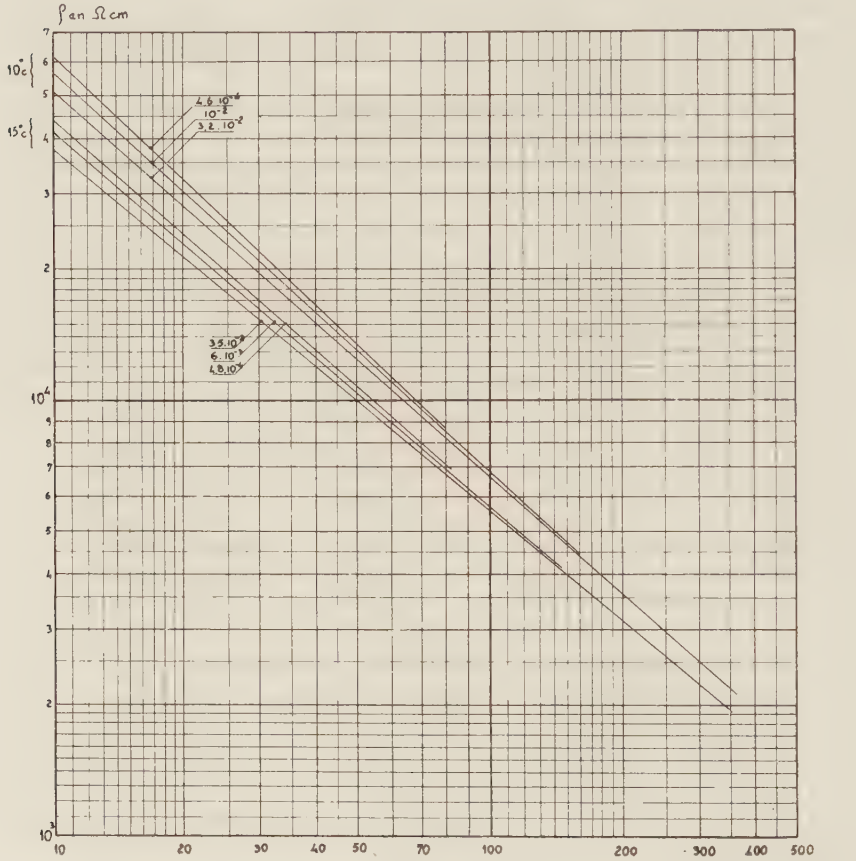


Fig. 29

c) Résultats expérimentaux obtenus avec le carbonate de magnésium.

On trouvera sur les courbes 30 à 33 les résultats numériques obtenus avec la nesquehonite (CO_3Mg, 3 H_2O) à 10°C dans les mêmes conditions opératoires.

Par manque de temps nous n'avons relevé à 15°C que quelques points de mesure sur des systèmes très soussaturés (fig. 31).

Le produit de solubilité de la nesquehonite est beaucoup plus élevé que ceux des carbonates de calcium aussi les courbes de saturation sont-elles rejetées en haut et à droite par rapport aux précédentes, sur les diagrammes 30 et 32.

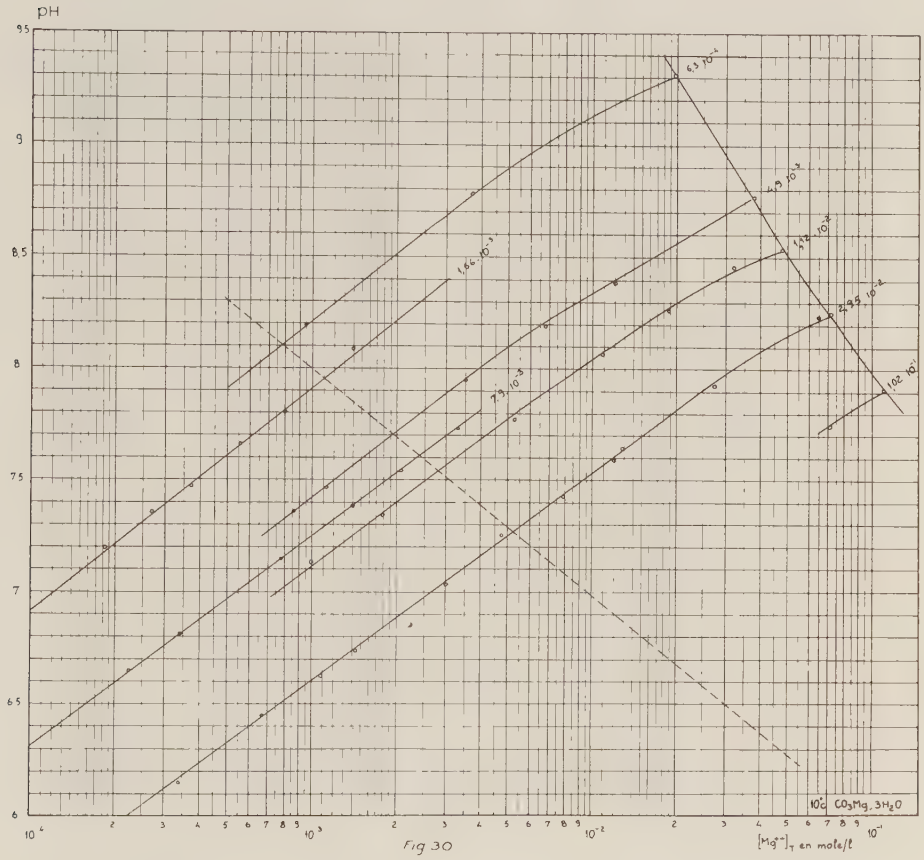


Fig 30

Dans ces conditions le bilan ionique des diverses régions du diagramme de solubilité est à reprendre. On voit en particulier sur la figure 30 que l'évolution des systèmes soussaturés à pression partielle de CO_2 constante cesse d'être linéaire assez rapidement.

Si l'on se reporte aux valeurs que Greenwald [22] a donné à 22°C on peut calculer approximativement dans quels domaines chaque complexe est à considérer.

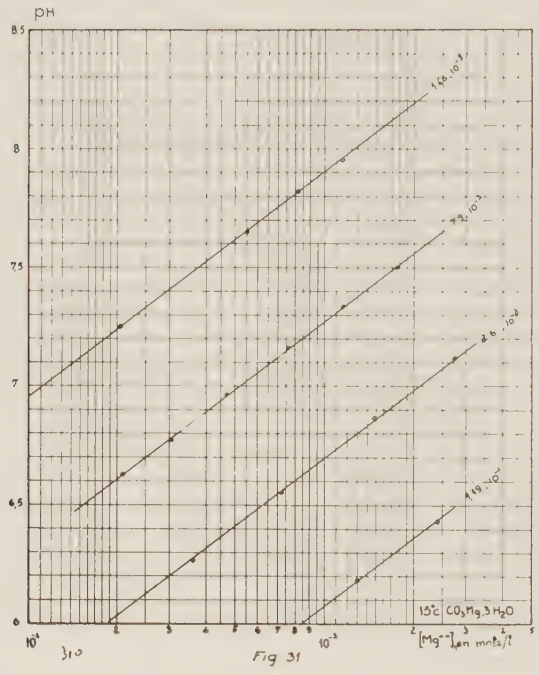
C'est ainsi qu'en se fixant à 3 % la valeur limite de la correction descellable de façon significative sur les résultats expérimentaux on peut fixer :

— à la droite en pointillé reportée sur la figure 30 la limite approximative de prise en considération de CO_3Mg^0.

— à 4.10^{-3} mole/l la valeur limite de $[Mg^{++}]_T$ au delà de laquelle $[CO_3HMg^+]$ ne peut plus être négligé.

De plus, au-dessus de pH = 8,3 les ions CO_3^{--} sont aussi à considérer.

On voit donc que, contrairement au cas des carbonates de calcium, les formations de « complexes » ne peuvent en aucun cas être négligées dans l'étude des équilibres du carbonate de magnésium.



Nous suivrons, pour l'étude des différentes courbes le même plan que précédemment.

1) *Courbes d'évolution des systèmes soussaturés à pression partielle de CO_2 constante.*

L'amorce de la non linéarité coïncide à peu de choses près avec les limites de la zone d'influence des complexes.

Dans la zone où se placent nos résultats les deux complexes interviennent simultanément et de ce fait il est impossible de remon-

ter aux valeurs numériques de leurs constantes de dissociation puisqu'il y a pour chaque courbe deux inconnues et une seule équation.

Dans la région linéaire, la pente est identique à celle des droites d'évolution des systèmes soussaturés auxquels conduisent les carbonates de calcium.

Pour $[Mg^{++}]_T = 2.10^{-3}$ mole/l on peut donc calculer K_1 à partir de ces droites.

Ce calcul est résumé dans les tableaux ci-dessous :

10°C

P_{CO_2} atm.	log P_{CO_2}	B	pH	K_1
$2{,}95.10^{-2}$	$\bar{2} + 0{,}470$	1,156	6,88	6,506
$1{,}12.10^{-2}$	$\bar{2} + 0{,}049$	1,156	7,40	6,545
$7{,}9.10^{-3}$	$\bar{3} + 0{,}898$	1,156	7,52	6,574
$4{,}9.10^{-3}$	$\bar{3} + 0{,}690$	1,156	7,71	6,556
$1{,}64.10^{-3}$	$\bar{3} + 0{,}215$	1,156	8,20	6,571
$B = -\log 2D - \log f_{CO_3H^-} - \log [Mg^{++}]_T$			Moyenne : 6,550	

15°C

P_{CO_2} atm.	log P_{CO_2}	B	pH	K_1
$1{,}19.10^{-1}$	$\bar{1} + 0{,}076$	$1 + 0{,}088$	6,35	6,514
$2{,}60.10^{-2}$	$\bar{2} + 0{,}414$	$1 + 0{,}088$	6,99	6,462
$7{,}9.10^{-3}$	$\bar{3} + 0{,}892$	$1 + 0{,}088$	7,54	6,520
$1{,}66.10^{-3}$	$\bar{3} + 0{,}220$	$1 + 0{,}088$	8,19	6,498
$B = -\log 2D - \log f_{CO_3H^-} - \log [Mg^{++}]_T$			Moyenne : 6,505	

Malgré le petit nombre des mesures, la concordance avec les chiffres obtenus avec CO_3Ca est assez satisfaisante.

2) Les courbes de saturation à 10°C sont données dans le plan pH, $[Mg^{++}]_T$ en figure 30 et dans le plan P_{CO_2}, $[Mg^{++}]_T$ en figure 32.

La méconnaissance des constantes de dissociation des complexes ne permet pas, à partir de ces seules données, de remonter jusqu'au produit de solubilité de la nesquehonite. Ceci nous a conduit à rechercher une méthode de détermination de ces constantes qui fera l'objet du prochain chapitre.

Si, anticipant un peu, on utilise les résultats qui seront établis à cette occasion, c'est-à-dire, à 10°C, $K_4 = 1{,}10$

$K_5 = 3{,}305$

on peut appliquer l'équation (8) au calcul de π.

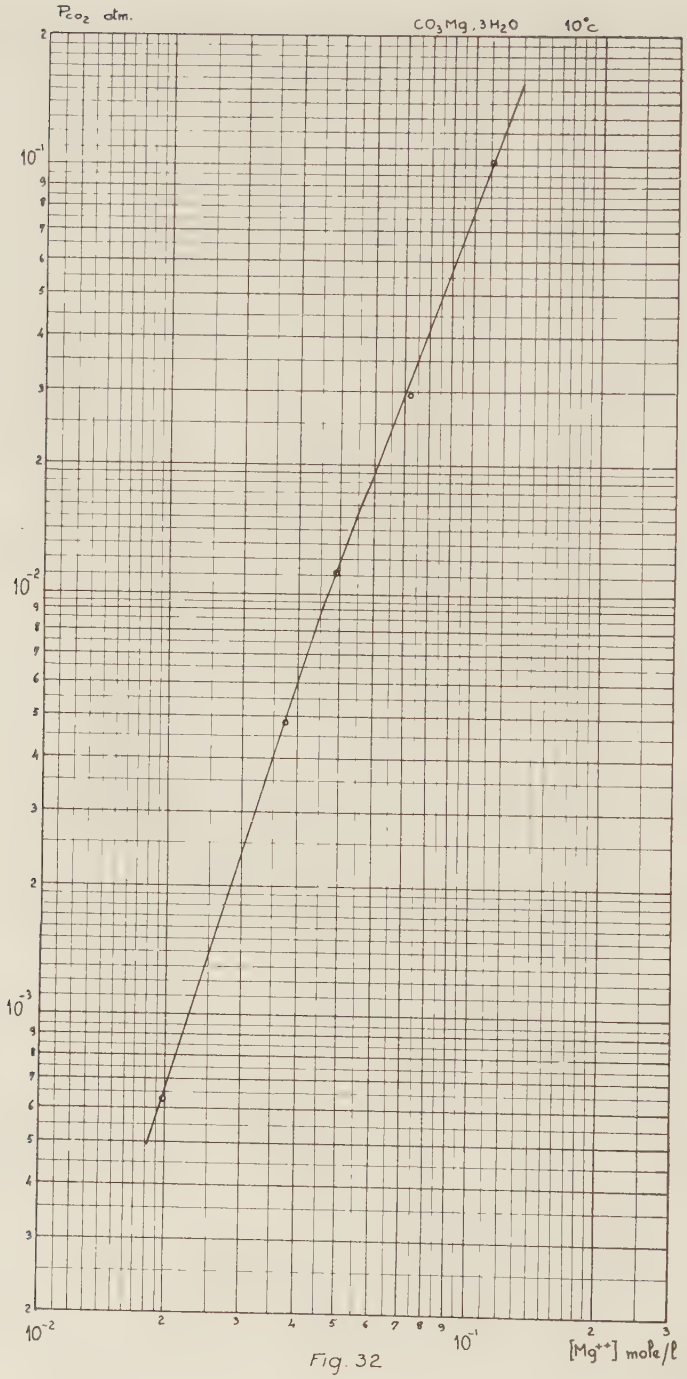


Fig. 32

Dans les conditions présentes $[OH^-]$ et $[H^+]$ sont négligeables, en développant (8) et en l'ordonnant par rapport à π il vient :

$$-\Pi^2\left\{2\,10^{2K_5}+\frac{3.10^{K_5+K_4-K_2-pH}}{f_{co_3HMg^+}}+\frac{10^{2K_4-2K_2-2pH}}{f^2_{co_3HMg^+}}\right\}$$

$$+\Pi\left\{\frac{10^{K_2-pH}}{f_{Mg^{++}}f_{co_3H^-}}+\frac{2}{f_{Mg^{++}}f_{co_3^{--}}}+\frac{3.10^{K_4+K_2-pH}}{f_{co_3HMg^+}}[Mg^{++}]_T+4\,10^{K_5}[Mg^{++}]_T\right\}$$

$$-2\,[Mg^{++}]^2_T=0$$

posons $A\,\pi^2 + B\,\pi - 2\,[Mg^{++}]^2_T = 0$ en utilisant $f_{co_3H^-} \simeq f_{co_3HMg^+}$ on peut calculer les éléments ci-dessous établis pour 3 points répartis le long de la courbe de saturation relevée :

$[Mg^{++}]_T$	pH	A	B	$-2\,[Mg^{++}]^2_T$	π
28.10^{-3}	9	$-1,149.10^7$	$3,734.10^2$	$-7,8.10^{-4}$	$4,13.10^{-5}$
$50,5.10^{-3}$	8,5	$-2,140.10^7$	$1,02.10^3$	$-4,10.10^{-3}$	$4,15.10^{-5}$
98.10^{-3}	8	$-7,30.10^7$	$4,04.10^3$	$-1,96.10^{-2}$	$5,04.10^{-5}$
				Moyenne :	$4,44.10^{-5}$

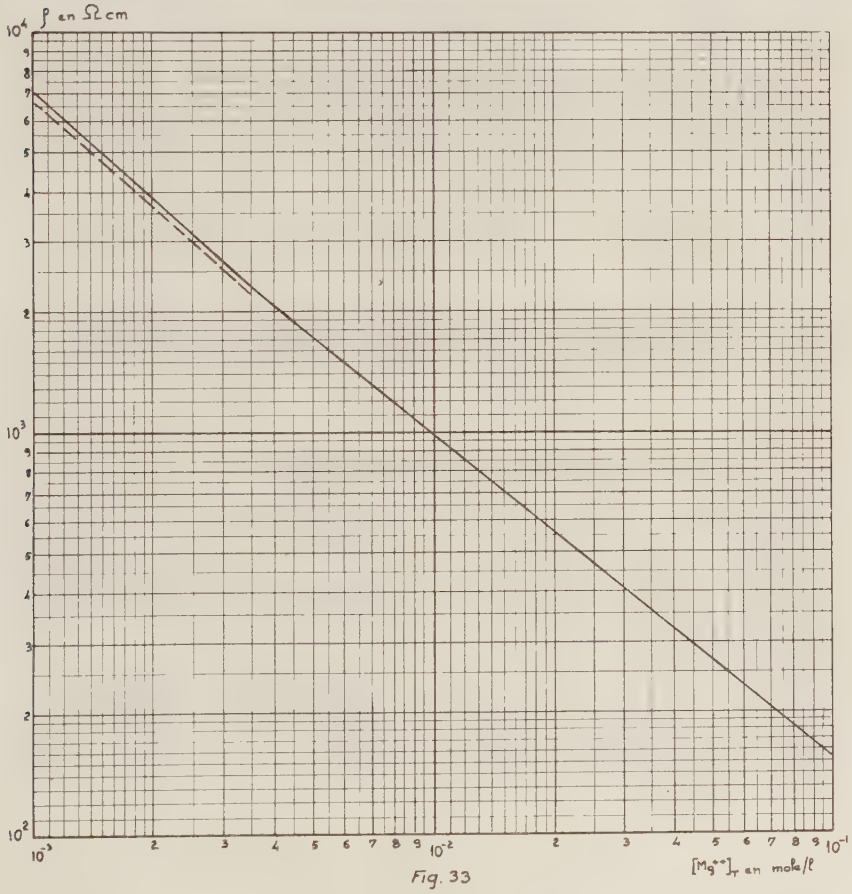


Fig. 33

La constance de la valeur calculée est satisfaisante. Nous proposons de retenir $4{,}5.10^{-5}$ à 10°C.

Ce chiffre est à rapprocher du seul résultat disponible, celui de Johnston [148] pour 12°C soit $1{,}88.10^{-4}$. Cette comparaison permet d'évaluer l'importance du passage des ions Mg^{++} sous forme complexée, soit de l'ordre de 40 % des ions Mg^{++} introduits.

Cet effet est donc bien loin d'être négligeable.

3) *Courbes de variations de la résistivité en fonction de* $[Mg^{++}]_T$.

La variation de résistivité est ici à peu près indépendante de la pression artérielle de CO_2 et, pour les divers essais effectués, les valeurs se groupent toutes au voisinage immédiat de la courbe donnée en figure 33. La rupture de pente de la courbe relevée correspond à l'amorce de la portion non linéaire de la courbe d'évolution des systèmes soussaturés.

La partie gauche a la même pente que les courbes $\rho = f\,[Me^{++}]_T$ relevées dans le cas des carbonates de calcium (droite en pointillés) et leurs positions respectives concordent avec les valeurs respectives des conductivités équivalentes de l'ion qui n'est pas commun soit, à 18°C, [98].

$$\Lambda\infty = 51 \text{ pour } Ca^{++}$$
$$\Lambda\infty = 46 \text{ pour } Mg^{++}$$

La partie droite a une pente plus faible liée à l'apparition du complexe $CO_3Mg°$, non ionisé, qui de ce fait augmente la résistivité apparente par rapport à $[Mg^{++}]_T$. La conductivité équivalente de CO_3HMg^+ n'étant pas connue, il n'est malheureusement pas possible d'utiliser cette courbe pour le calcul de K_4.

I — 4 — ÉTUDE DU SYSTÈME CO_2-H_2O-CARBONATE EN PRÉSENCE D'IONS ÉTRANGERS.

α) Point de vue théorique.

Le carbonate correspondant au système de base considéré sera noté CO_3Me. Nous admettrons implicitement dans tout ce qui va suivre que CO_3Me est, et reste, le carbonate le moins soluble dans les conditions considérées parmi tous ceux qui sont suceptibles de se former du fait des additions de sels étrangers.

Si l'on appelle :

v_i la valence et $[A_i^-]$ la concentration du i ème anion autre que CO_3^{--}, OH^- ou CO_3H^-

v_i la valence et $[C_i^+]$ la concentration du i ème cation autre que H^+, Me^{++} et CO_3HM^+

et si l'on pose $Y = \Sigma\, vi\, [C_i^-] - \Sigma\, vi\, [A_i^-]$, deux cas sont à considérer selon que les cations introduits sont ou non susceptibles de donner des complexes avec les ions CO_3H^- et CO_3^{--} présents.

1) Si les constantes de dissociation K_4 et K_5 des « complexes » relatifs aux cations étrangers sont petites par rapport aux constantes correspondant à Me^{++}, les nouvelles formations de complexes sont négligeables et la condition de neutralité électrique devient :

$$2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] = 2\,[Me^{++}] + [CO_3HMe^+] + [H^+] + Y$$

Le terme Y s'introduit donc aux côtés de $[H^+]$ et $[OH^-]$ dans toutes les équations qui ont été établies au chapitre 1.

$Y < O$ signifie que les sels étrangers sont à prédominance d'homocationique.

$Y = O$ signifie que les sels sont totalement étrangers au système. Leur présence se traduit seulement par une variation de la force ionique totale du système, les équations sont inchangées et seule la valeur numérique des coefficients d'activité est à retoucher.

$Y > O$ signifie que l'on a réalisé un mélange de carbonates.

On peut alors suivre graphiquement l'évolution du point d'équilibre du système. C'est ainsi que pour la courbe d'équilibre médiane et pour le couple de variable pH, $[Me^{++}]$ l'équation d'équilibre peut se mettre sous la forme :

$$Y + a = \frac{b}{[Me^{++}]} - 2\,[Me^{++}]$$

$$\text{où } a = \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{10^{K_4 + K_2 - pH}}{f_{CO_3HMe^+}} - \frac{10^{pH-Kw}}{f_{OH^-}}$$

$$\text{et } b = \frac{\pi}{f_{Me^{++}}} \left\{ \frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}} + \frac{2}{f_{CO_3^{--}}} \right\}$$

A pH, température et force ionique constantes les termes a et b sont eux-mêmes constants et l'on peut construire graphiquement la courbe d'équilibre (figure 34). La résolution de tous les problèmes d'équilibres est possible à partir d'un jeu d'abaques construits sur ce principe.

2) Si les constantes de dissociation K_4 et K_5 des « complexes » relatifs aux cations étrangers sont du même ordre de grandeur ou supérieures aux constantes correspondant à Me^{++}, il est nécessaire d'introduire aussi ces nouveaux termes dans l'équation de neutralité électrique de la solution et dans l'équation de définition de $[Me^{++}]_T$.

La forme générale des équations est inchangée mais le nombre de termes en est accru. On perd alors l'avantage d'une résolution graphique à cause de la multiplication du nombre des paramètres à envisager dans la construction des abaques.

Nous traiterons de ce cas sur un exemple précis dans le prochain paragraphe.

Toutefois dès à présent on peut s'interroger sur l'importance de ces formations de « complexes » et sur leur retentissement sur la solubilité limite du système.

Nous exposerons dans le dernier chapitre de la deuxième partie les résultats d'une étude qui permet de donner une réponse assez générale à cette interrogation. Ce travail consistait à étudier la

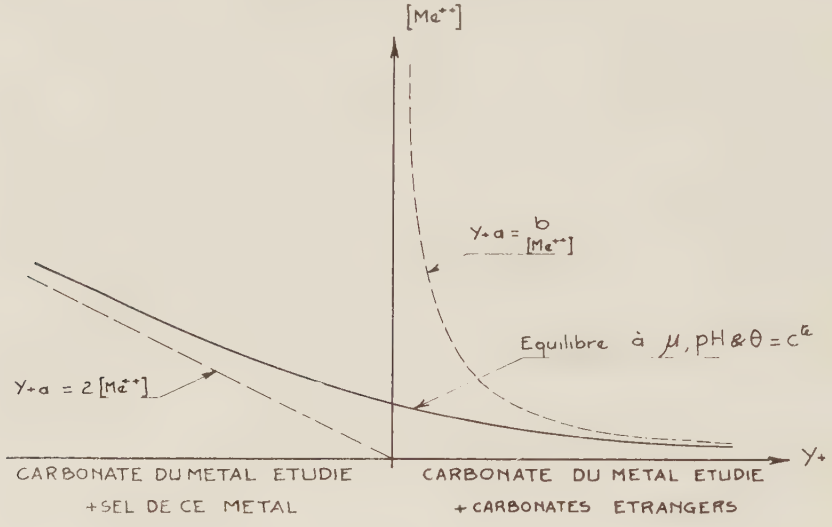


Fig. 34

courbe de précipitation de systèmes CO_2-H_2O-CO_3Ca très sursaturés, en présence de divers sels. Dans ces conditions le CO_3Ca précipitait en tendant vers un équilibre que l'on pouvait comparer à l'équilibre atteint par un système exempt de sels étrangers. Les résultats numériques sont donnés sur les courbes 102 et 103.

Sel étranger	Concentration m.mole/l	Accroissement de solubilité observé en %	Accroissement de solubilité lié à la variation de μ en %
Cl_2Cu	0,3	100	2,5
ClK	150	84	34
ClNa	200	65	36
Cl_2Zn	0,2	48	2
ClNa	20	35	16
Cl_2Ni, 6 H_2O	0,5	350	4,5
$(NO_3)_2Co$, 6 H_2O	0,5	145	4,5
Cl_2Mn, 4 H_2O	0,5	61	4,5
$(NO_3)_2Pb$	0,02	39	0,25
Cl_2Ba, 2 H_2O	0,02	22	0,25
3 SO_4Cd, 8 H_2O	0,5	10	4,5

Dans ce cas le terme Y est nul car il ne s'agit pas d'homoïoniques. Nous avons donc comparé dans le tableau ci-dessus le pourcentage d'accroissement de la solubilité limite observé au pourcentage d'accroissement calculé à partir de l'augmentation de force ionique réalisée.

Pour des additions de magnésium croissantes on constate le même phénomène (courbes 99 et 100).

Les additions étrangères étaient toujours suffisamment faibles pour ne pas risquer une réaction de double décomposition quand le carbonate du métal d'apport était notablement moins soluble que CO_3Ca. Le précipité recueilli a d'ailleurs montré par diffaction X qu'il ne s'agissait que de carbonates de calcium.

Dans ces conditions on voit que la formation de « complexes » peut avoir une influence considérable sur la solubilité du carbonate étudié. Les équilibres de précipitation étant difficiles à réaliser expérimentalement avec précision nous avons étudié quantitativement cette action sur des équilibres de dissolution et dans le cas d'addition de chlorure de magnésium. Nous allons maintenant examiner ces résultats.

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons mené ces essais à 10°C et sur la calcite.

En premier lieu, nous avons essayé de contrôler certains résultats publiés par Terjesen, Erga, Thorsen et Ve [50 et 73] qui nous paraissaient en contradiction avec ce que nous avons vu jusqu'à présent. Ces auteurs ont étudié les modifications de la vitesse de dissolution de la calcite en présence de sels étrangers, de sels de cuivre en particulier, et trouvé dans ces conditions opératoires une solubilité limite *inférieure* à celle de la calcite pure, résultat en contradiction avec une action complexante éventuelle de l'ion Cu^{++}.

Nous avons donc repris un cycle de mesures en utilisant une solution de Cl_2Cu à environ 0,15 m.mole/l à la place de l'eau permutée pour remplir le circuit primaire de notre montage. En utilisant une pression partielle de CO_2 de $7{,}7.10^{-3}$ atmosphère l'équilibre atteint correspond à 188,5 mg/l de CO_3Ca contre 174 mg/l lorsque le cuivre est absent. Ce résultat recoupe donc ce que l'on a obtenu avec les équilibres de précipitation.

A la suite de ce premier résultat, nous avons repris une série d'essais sur ce même principe mais en utilisant le chlorure de magnésium comme sel étranger. Notre choix s'est porté sur le magnésium par ce que ce cation est l'impureté la plus fréquente et la plus importante dans les solutions naturelles et parce que son carbonate beaucoup plus soluble que les carbonates de calcium excluait l'éventualité d'une précipitation accidentelle de CO_3Mg dans ces conditions expérimentales.

Nous avons utilisé deux concentrations de chlorure de magnésium correspondant à 3.10^{-3} et 10^{-3} mole/l et pour chacune de ces teneurs il a été fait trois essais avec des pressions partielles de CO_2 différentes.

Les résultats sont reportés sur la figure 35 comparativement à la droite de saturation obtenue dans les mêmes conditions pour la calcite sans additions étrangères.

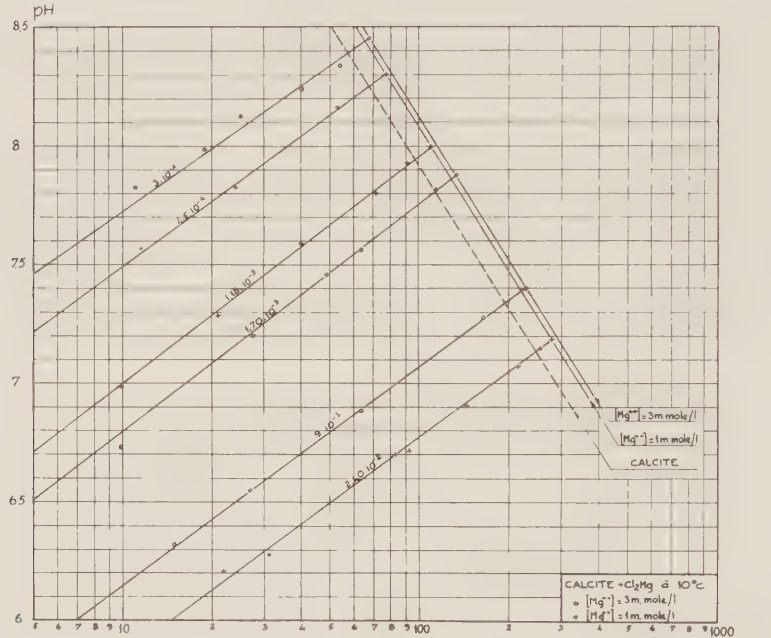


Fig 35

La condition de neutralité électrique de la phase liquide s'écrit :

$$(26) \qquad [Cl^-] + [CO_3H^-] = 2\,[Ca^{++}] + 2\,[Mg^{++}] + [CO_3HMg^+]$$

les ions CO_3^{--}, OH^-, H^+ et CO_3HCa^+ étant négligeables dans ces conditions.

S'il n'y avait pas eu formation de complexes magnésiens, on aurait $[Cl^-] = 2\,[Mg^{++}]$ mais, puisqu'il y a formation de complexes, cette équation devient :

$$(27) \qquad \frac{[Cl^-]}{2} = [Mg^{++}] + [CO_3Mg^o] + [CO_3HMg^+]$$

et par conséquent $[Mg^{++}] < \dfrac{[Cl^-]}{2}$.

Pour que l'équilibre électrique de la solution soit respectée il faut donc une augmentation du nombre des charges +, augmentation qui est obtenue à partir de $[Ca^{++}]$ et qui se traduit par une augmentation de la solubilité de la phase solide.

On peut considérer que le carbone complexé par $[Mg^{++}]$ a été fourni sous forme de CO_2 par la phase gazeuse.

Si la pression partielle de CO_2 est inchangée, c'est-à-dire si l'on se déplace selon une droite de sous-saturation, on peut appliquer deux fois l'équation [**26**].

la première fois au système CO_2—H_2O—CO_3Ca pur :

$$[CO_3H^-]_P = 2\,[Ca^{++}]_P$$

la deuxième fois au système contenant Mg^{++} :

$$[CO_3H^-]_e + [Cl^-] = 2\,[Ca^{++}]_e + 2\,[Mg^{++}] + [CO_3HMg^+]$$

Par différence il vient l'expression de l'augmentation de solubilité liée à la présence de Mg^{++} :

$$2\Delta[Ca^{++}] - \frac{P_{CO_2}}{D}\,10^{-K_1}\left\{10^{-pH_e} - 10^{-pH_P}\right\} = [Cl^-] - 2\,[Mg^{++}] - [CO_3HMg^+].$$

Le premier membre de cette équation peut être obtenu par lecture du diagramme 35, appelons-le P.

En introduisant (27) dans (26) il vient :

$$P = [CO_3HMg^+] + 2\,[CO_3Mg^o]$$

soit :

$$P = \frac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]}\left\{2.10^{-K_5} + \frac{10^{K_4-K_2-pH}}{f_{CO_3HMg^+}}\right\}\Pi\,\frac{f_{Mg^{++}}}{f_{Ca^{++}}}$$

les constantes K_5 et K_4 étant relatives au Magnésium et la constante π au calcium.

En première approximation on peut poser :

$$\frac{f_{Mg^{++}}}{f_{Ca^{++}}} \simeq 1 \text{ et } [Mg^{++}] \simeq \frac{[Cl^-]}{2} = [Mg^{++}] \text{ introduit}$$

et se fixer une valeur de $\dfrac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]}$ commune pour deux essais successifs auxquels on affectera les indices 1 et 2 ce qui permet par différence d'éliminer le terme en 10^{-K_5} il vient alors :

$$P_1 - P_2 = \frac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]}\Pi\,\frac{10^{K_4-K_2}}{f_{CO_3HMg^+}}\left\{10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}\right\}$$

on pourra prendre $f_{CO_3HMg^+} \simeq f_{CO_3H^-}$ en l'absence de données précises sur $f_{CO_3HMg^+}$. De plus, $[Ca^{++}]$ est identique à $[Ca^{++}]_T$ puisque les complexes du calcium sont négligeables.

Les calculs sont résumés dans le tableau n° 36.

Nous proposons de retenir à 10°C

$$K_4 = 1{,}10$$
$$K_5 = 3{,}305$$

Sur la figure 35 l'augmentation de solubilité liée à l'apparition des complexes magnésiens est considérablement plus grande que

TABLEAU N° 36.

		$\frac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]} = 1$	$\frac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]} = 0{,}5$
	$[Ca^{++}]$	10^{-3}	2.10^{-3}
P_2	Pco_2	$9{,}8.10^{-4}$	$8{,}3.10^{-3}$
	$\frac{Pco_2}{D}\ 10^{-K_1}$	$1{,}47.10^{-11}$	$1{,}24.10^{-10}$
	pH_e	8,07	7,48
	pH_p	8,02	7,43
	$10^{pH_e} - 10^{pH_p}$	$1{,}3.10^{7}$	$3{,}3.10^{6}$
	$\frac{Pco_2}{D}\ 10^{-K_1}\left\{10^{pH_e} - 10^{pH_p}\right\}$	$1{,}9.10^{-4}$	$4{,}09.10^{-4}$
	$2\ \Delta\ [Ca^{++}]$	$2{,}2.10^{-4}$	$4{,}4.10^{-4}$
	P_2	$0{,}3.10^{-4}$	$0{,}31.10^{-4}$
P_1	$[Ca^{++}]$	3.10^{-3}	6.10^{-3}
	Pco_2	$2{,}5.10^{-2}$	$2{,}05.10^{-1}$
	$\frac{Pco_2}{D}\ 10^{-K_1}$	$3{,}73.10^{-10}$	$3{,}07.10^{-9}$
	pH_e	7,17	6,57
	pH_p	7,10	6,52
	$10^{pH_e} - 10^{pH_p}$	$2{,}1.10^{6}$	$4{,}1.10^{5}$
	$\frac{Pco_2}{D}\ 10^{-K_1}\left\{10^{pH_e} - 10^{pH_p}\right\}$	$7{,}83.10^{-4}$	$1{,}26.10^{-3}$
	$2\ \Delta\ [Ca^{++}]$	9.10^{-4}	$1{,}46.10^{-3}$
	P_1	$1{,}17.10^{-4}$	$2{,}0.10^{-4}$
	$f_{CO_3HMe^{++}}$	0,935	0,915
	10^{-pH_1}	$6{,}76.10^{-8}$	$2{,}7.10^{-7}$
	10^{-pH_2}	$0{,}85.10^{-8}$	$3{,}31.10^{-8}$
	$10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}$	$5{,}91.10^{-8}$	$2{,}37.10^{-7}$
	$P_1 - P_2$	$0{,}87.10^{-4}$	$1{,}00.10^{-4}$
	10^{K_4}	12,9	12,45
	K_4	1,11	1,096
	10^{-K_4}	$7{,}75.10^{-2}$	$8{,}02.10^{-2}$
	10^{K_5}	$0{,}205.10^{4}$	$0{,}21.10^{4}$
	K_5	3,312	3,32
	10^{-K_5}	$4{,}85.10^{-4}$	$4{,}77.10^{-4}$

l'augmentation de solubilité liée à la présence de Cl_2Mg considérée comme sel non homoïonique et découlant de la correction d'activité de Debye et Huckel.

Ce phénomène se retrouverait, avec tous les cations susceptibles de donner de tels complexes. On voit donc que des éléments que l'on considère généralement comme des impuretés négligeables dans les eaux naturelles sont susceptibles d'accroître considérablement la solubilité de CO_3Ca.

I — 5 — CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE.

Nous avons élaboré une nouvelle théorie de la solubilité des systèmes CO_2—H_2O—Carbonate dont l'originalité est de tenir compte de l'existence dans le système de deux « complexes » du type CO_3HMe^+ et CO_3Me°.

Nous avons donné ensuite une revue critique des principales valeurs numériques des constantes d'équilibre intervenant dans ces systèmes. Nous avons montré, pour le calcul des produits de solubilité, que la valeur numérique obtenue dépend essentiellement des valeurs retenues pour les autres constantes, K_1 et K_2 en particulier. Il en résulte une dispersion des valeurs disponibles dans la littérature hors de proportion avec celle des résultats des déterminations expérimentales des solubilités qui, eux, concordent assez bien.

Dans ces conditions il est impossible de tracer des diagrammes d'équilibre précis *à priori*. Par ailleurs de graves lacunes existent dans les données de la littérature pour les carbonates autres que la calcite.

Nous avons donc construit un appareillage destiné à relever expérimentalement ces diagrammes pour les carbonates de calcium et de magnésium.

Notre but constant a été d'obtenir des documents utilisables dans la pratique en vue de l'étude des systèmes naturels rencontrés dans les processus de cristallogenèse. Dans cette optique nous avons utilisé les techniques de mesure dont la mise en œuvre était compatible avec les conditions de ces études, pour la mesure du pH en particulier nous avons utilisé l'électrode de verre de préférence à l'électrode à hydrogène plus précise mais inutilisable hors du laboratoire.

La courbe $[Me^{++}]_T$ en fonction du pH n'avait à ce jour jamais été tracée expérimentalement. A cette occasion nous avons pu mettre en évidence l'erreur systématique introduite au niveau de l'électrode de référence par la tension de jonction liquide sur les systèmes les

moins minéralisés. Cet effet est susceptible d'expliquer certaines difficultés rencontrées dans les traitements industriels appliqués aux eaux très douces.

Notre expérimentation a porté en premier lieu sur la calcite et l'aragonite à 10 et 15°C. En plus des courbes de solubilité relevées nous avons calculé les éléments suivants :

K_1 = 6,547 à 10°C
6,500 à 15°C

Produit de Solubilité de la calcite : $3{,}45.10^{-9}$ à 10°C
$3{,}2\ .10^{-9}$ à 15°C

Produit de Solubilité de l'aragonite : $5{,}65.10^{-9}$ à 10°C
$5{,}3\ .10^{-9}$ à 15°C

Nous avons reconnu que dans la plage de pression partielle de CO_2 explorée les formations de complexes étaient négligeables et que dans ce cas précis l'on retrouvait les théories classiques.

Nous avons repris le même travail sur la nesquehonite (CO_3Mg, 3 H_2O).

Du fait de la plus grande solubilité de ce carbonate, les formations de complexes sont ici très conséquentes et les corrections que nous avons introduites représentent une fraction importante de la solubilisation totale.

Nous avons pu obtenir les constantes de dissociation de ces complexes qui n'avaient jamais été donnés à 10°C, soit :

K_4 = 1,10
K_5 = 3,305

Nous avons aussi déterminé le produit de solubilité de ce sel, soit : $4{,}5.10^{-5}$ à 10°C.

Enfin nous avons pu montrer que de très faibles traces de sels étrangers pouvaient augmenter considérablement la solubilité d'un système tel que CO_2—H_2O—CO_3Ca si les cations introduits étaient susceptibles de donner des complexes du type étudié. Cette action qui peut être considérable suffit à expliquer les anomalies apparentes de la solubilité limite rencontrées très fréquemment dans les systèmes naturels et qui jusqu'à présent étaient demeurées incompréhensibles.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CO_2—H_2O—CARBONATES.

Les systèmes CO_2—H_2O—Carbonates peuvent conduire à des vitesses d'évolution extrêmement lentes. Cela tient à la multiplicité des équilibres élémentaires intervenant en cascade dans le système global et à l'hétérogénéité particulièrement marquée du milieu réactionnel qui fait intervenir des réactants gazeux, liquides et solides, ce qui impose des transferts de matière, toujours lents, entre phases différentes.

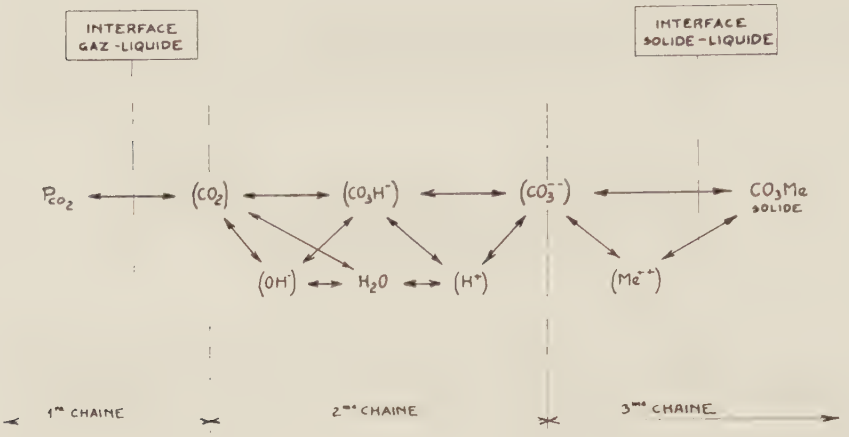
Ceci se traduit par une aptitude, maintes fois signalée, à persister longtemps dans des états de faux équilibres que les équations de la statique chimique ne peuvent évidemment pas décrire. Pratiquement, les systèmes CO_2—H_2O—Carbonates que l'on rencontre naturellement ne sont jamais en équilibre.

De plus, dans la plupart des cas où l'on est en présence de tels systèmes, ceux-ci ne sont pas fixes mais soumis à des écoulements ou à des variations de volume dans le temps. Que l'étude de ces systèmes s'introduise sous la forme d'un problème d'épuration d'eau, d'un processus de cristallogenèse karstique ou de la croissance d'une coquille de mollusque, le facteur temps se réintroduit toujours à côté des 3 coordonnées d'espace. Ainsi, par exemple, qu'un dépôt puisse thermodynamiquement parlant, se produire en un point d'un système ne prête aucunement à conséquence si, par ailleurs, les conditions de l'écoulement sont telles que ce dépôt n'ait pas le temps de s'y développer de manière appréciable.

L'étude de la quasi totalité des manifestations karstiques peut être abordée avec des raisonnements calqués sur ce schéma. Dans le cas d'un dépôt, le problème est beaucoup moins de savoir expliquer la diversité des cristallisations, laquelle relève des hasards de la cristallisation, comme l'obtention de toutes les formes équivalentes à partir d'autres systèmes le montre, que de savoir dans quelles conditions et à quelle vitesse une solution de CO_3Ca veut bien précipiter.

Une analyse détaillée montre que l'évolution globale de ce système est le résultat des réajustements d'une série d'équilibres partiels,

profondément imbriqués les uns dans les autres et que l'on peut schématiser comme ci-dessous :



Toute modification de l'un des équilibres partiels entraîne, de proche en proche, le réajustement de tous les autres. La vitesse de modification de l'équilibre global est conditionnée par chacune des vitesses d'évolutions élémentaires, la plus lente impose évidemment son rythme à l'ensemble du système.

L'étude de l'évolution du système complet est trop complexe pour pouvoir être abordée par le calcul dans son ensemble autrement qu'en posant des équations très générales, impossibles à résoudre dans la quasi totalité des cas pratiques. Il nous a donc paru préférable de fractionner l'ensemble en 3 chaînes d'équilibres correspondant à ce qui se passe :

— à l'interface gaz-liquide (cinétique des échanges de CO_2 entre la solution et l'atmosphère) ;
— dans le milieu liquide (cinétique des réactions chimiques proprement dites) ;
— à l'interface liquide-solide (cinétique de la précipitation ou de la dissolution du carbonate).

Nous étudierons successivement chacune des 3 chaînes prise isolément. Nous essayerons d'analyser leur comportement cinétique, c'est-à-dire de définir pour chacune d'elles un temps de réponse pour des sollicitations bien précises et nous essayerons d'appliquer ces résultats partiels à la résolution de quelques problèmes réels abordés expérimentalement dans une quatrième partie.

II — 1 — ÉTUDE DE LA PREMIÈRE CHAINE.

a) Position du problème.

La vitesse d'échanges du CO_2 à l'interface liquide-gaz dépend étroitement de l'agitation du milieu et de sa géométrie, plus particulièrement du rapport surface libre de la solution/volume de la solution. Tous les cas réels s'inscrivent, en fait, entre 2 cas limites :

— solutions agitées très énergiquement pour lesquelles on peut poser à chaque instant : $PCo_2 \simeq D.(CO_2)$. Nous verrons à propos des déterminations manométriques des constantes de vitesses une vérification expérimentale de ce point de vue ;

— solutions au repos complet, sans convection, où seule la migration des molécules de CO_2 par diffusion est à envisager.

Ce dernier cas est abordable théoriquement pour quelques configurations géométriques très simples pour des solutions eau-CO_2. Comme il y a analogie formelle entre un flux de CO_2 et un flux de chaleur, on obtient des équations analogues aux équations de mise en équilibre thermique d'un corps de même géométrie. Equations d'un maniement délicat dès que l'on sort de volumes beaucoup trop simples pour être pratiquement utilisables et pour lesquelles les conditions aux limites ne sont pas toujours faciles à fixer.

En fait, quand bien même cette résolution serait possible dans tous les cas, elle ne reflèterait pas exactement la réalité. Quand l'on passe, en effet, du système CO_2—H_2O au système CO_2—H_2O—Carbonate, la quantité de CO_2 susceptible d'être échangée entre le milieu gazeux et le milieu liquide augmente dans des proportions considérables à égalité de variation de la pression partielle de CO_2 dans le milieu gazeux, si des échanges de carbonates sont simultanément possibles avec la phase solide.

C'est le mécanisme même de la solubilisation des carbonates qui est en cause, avec la transformation réversible des ions CO_3^{--} en ions CO_3H^- sous l'action du CO_2. L'allure de l'échange en est évidemment perturbée puisque les réactions chimiques tendent à libérer ou à consommer du CO_2 à mesure qu'il s'échappe de la solution ou qu'il l'envahit.

Expérimentalement, si l'on veut suivre l'échange de CO_2 dans le liquide, le plus simple sera de le faire par pHmétrie ou par conductimétrie mais alors il faudra s'assurer du blocage de la troisième chaîne et, par ailleurs, on ne pourra pas dissocier les réponses des deux premières chaînes.

Heureusement, ce blocage est relativement facile à réaliser expérimentalement et il est possible d'avoir *à priori*. par le calcul, une idée

assez précise de la réponse de la seule deuxième chaîne, ce qui permettra toujours de se placer dans une zone où cette deuxième chaîne n'introduit aucune inertie appréciable.

Dès que l'on considère un système de géométrie variable dans le temps (écoulement ou variation de volume) il n'est plus question de calcul et la seule exploration possible est expérimentale.

Nous traiterons dans ce mémoire de deux cas expérimentaux :

— le cas de petits volumes immobiles, qui sera traité dans le quatrième chapitre de cette deuxième partie ;

— le cas des solutions s'écoulant goutte à goutte auquel nous allons consacrer la partie expérimentale de ce premier chapitre.

b) Etude expérimentale.

Nous avons choisi ce système à relaxation parce qu'il est à la base de très nombreuses formations cristallines et parce qu'il a déjà fait l'objet d'études approfondies dans le cas d'échanges CO_2—eau pure, l'importance industrielle des colonnes d'absorption basées sur ce mode de dispersion du solvant n'ayant pas besoin d'être soulignée.

Données bibliographiques.

Travaillant avec de l'eau pure, Dixon et ses collaborateurs [35, 42 et 55] ont, dans un très bel ensemble de travaux, dégagé les mécanismes fondamentaux de l'échange de CO_2 entre la goutte et l'atmosphère ambiante. A la suite de leurs travaux il est devenu classique de fractionner l'échange de CO_2 en 3 étapes :

— pendant la formation de la goutte ;

— pendant la chute de la goutte ;

— au moment de l'impact et au niveau des embruns éventuellement formés.

Pour isoler chacune de ces étapes, les auteurs utilisaient des films liquides minces ou des couches liquides de protection (Kérosène).

Les lois de l'échange semblent être les mêmes pour le départ ou pour l'absorption du CO_2. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

— Au cours de la formation, la vitesse d'échange augmente quand la période de formation de la goutte (τ) diminue. La turbulence croissante dans la goutte en formation, à mesure que sa vitesse de croissance augmente, explique cette observation.

— Cette turbulence se maintenant au début de la chute, la quantité de CO_2 échangée à hauteur de chute constante augmente quand τ diminue.

— L'état de surface de l'obstacle détermine la fraction du volume de la goutte qui est dispersée en embruns.

L'échange est d'autant plus grand que cette fraction est plus grande. La persistance d'une certaine quantité de liquide au point d'impact augmente la quantité de CO_2 échangée. L'augmentation de la hauteur de chute favorise la formation d'embruns tant que la vitesse limite de chute de la goutte n'est pas atteinte.

Du point de vue quantitatif :

— pour une période de formation des gouttes petites, l'échange de CO_2 pendant la chute est inférieur à l'échange pendant la formation ;

— pour des hauteurs de chute assez grandes, l'échange au point d'impact est supérieur à la somme des échanges durant la formation et la chute ;

— les auteurs ont établi empiriquement pour le calcul du poids de CO_2 échangé par la goutte, durant sa vie entière (W), une expression de la forme :

$$W = K_L . A . t . (C_g - C_l)$$

où

K_L est le coefficient d'absorption total.

A est la surface moyenne de la goutte en cm^2.

t est le temps d'échange en heures.

C_g est la concentration en CO_2 d'une eau saturée de CO_2 à la température d'expérimentation en g/cm^3.

C_l est la concentration moyenne du CO_2 dans la goutte en g/cm^3.

Il semble que K_L puisse se calculer par :

$$K_L = \frac{2{,}32\ (\Delta + 12{,}5)}{\tau^{0{,}8}}$$

expression tirée des résultats expérimentaux et où Δ est un degré de turbulence défini par $\Delta = 1/r_5^2$. Dans cette expression r est le rayon intérieur du tube délivrant la goutte.

Ces formules sont approximatives, mais elles ont le mérite de mettre en lumière les principaux facteurs qui conditionnent pratiquement l'échange quand on considère le processus *globalement*.

Il s'agit en effet de valeurs moyennes pour le volume total de la goutte, localement les échanges de CO_2 peuvent être plus élevés, comme par exemple, durant la période de formation de la goutte, à la surface de celle-ci. Ceci est important dans les processus de cristallogenèse en relation avec cette phase de la vie de la goutte (formation des tubiformes).

Nous avons essayé de voir ce que devenaient ces résultats pour un système CO_2—H_2O—CO_3Ca.

Notre montage expérimental est schématisé sur la figure 37 et reproduit sur la photo n° 3 planche 1.

Dispositif expérimental.

Un grand caisson vertical est maintenu à 10°C par circulation d'eau, provenant du bac à glace G, dans un serpentin sur lequel le ventilateur

W fait circuler l'atmosphère du caisson. Un thermomètre à contact et un relais commandant la pompe de circulation maintiennent automatiquement la constance de cette température. Le ventilateur est arrêté, pendant les mesures, de façon à opérer en atmosphère calme. Une bouteille B_2, délivrant un mélange Air-CO_2 humidifié en H pour éviter toute évaporation des gouttes testées, permet de fixer la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère du caisson. La poire P fait circuler cette atmosphère dans le CO_2 mètre à barbotage C pour la contrôler.

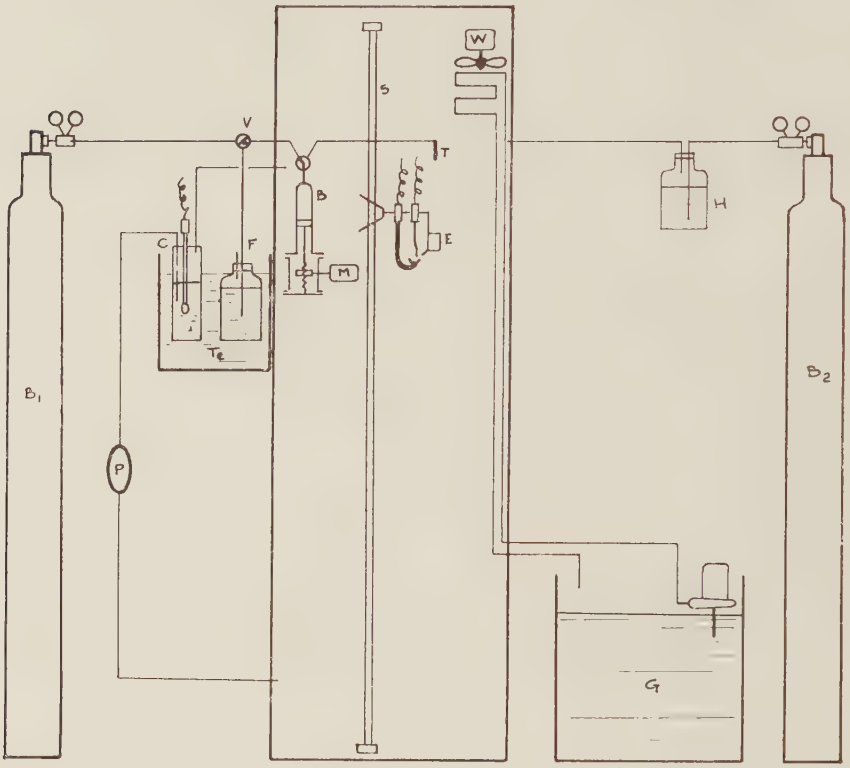
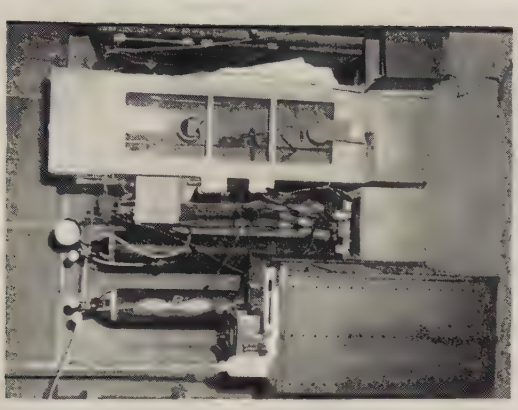


Fig. 37

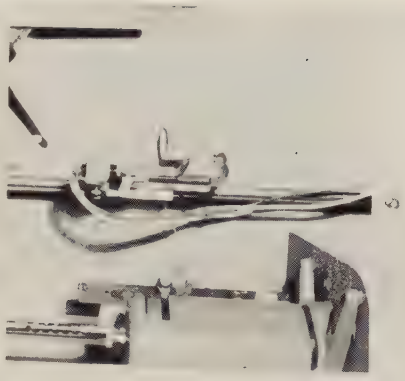
Un flacon F maintenu à 10°C dans un petit thermostat Te contient une solution de carbonate de calcium dans laquelle le mélange Air-CO_2 contenu dans B_1 est admis à barboter en permanence. Une burette à piston Metrohm B peut être remplie de ce mélange par manœuvre du robinet à 3 voies V. Un moteur synchrone M attaquant la molette de distribution permet alors de le refouler en gouttes calibrées à l'extrémité du Tube T.

Les gouttes sont recueillies dans une petite coupelle en matière plastique E et envoyées par une gouttière de 2 cm sur un jeu d'électrodes Keridge Tacussel TSP/CSP. L'ensemble coupelle-électrodes est mobile le

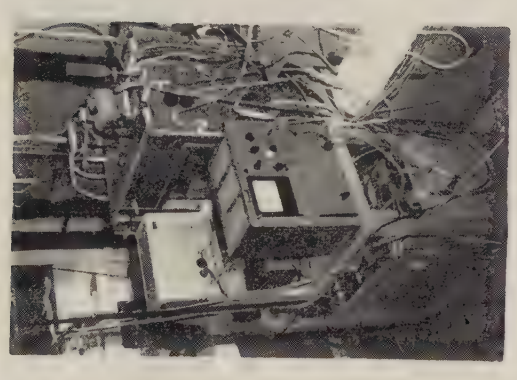
PLANCHE 1.



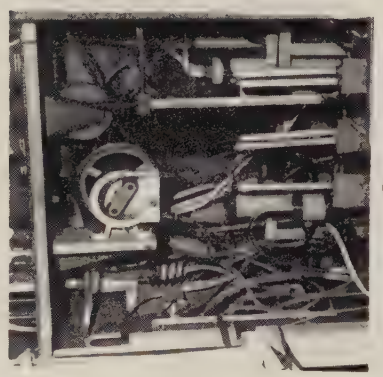
3



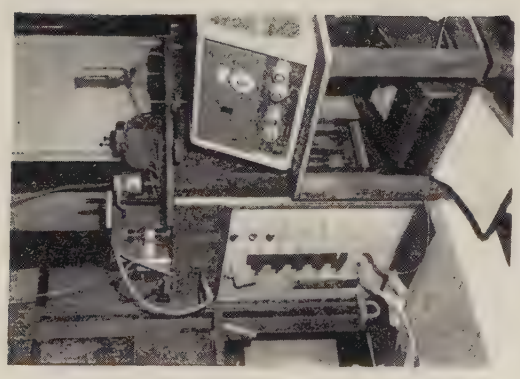
5



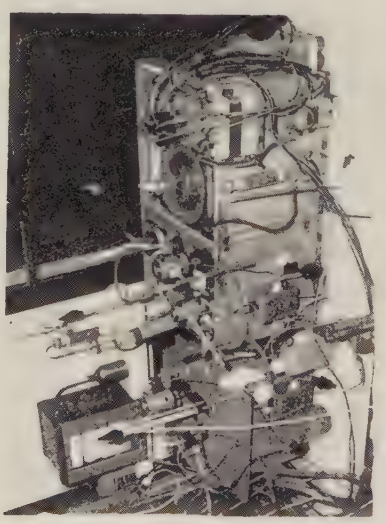
2



5



1



4

long d'une tige support S de façon à pouvoir régler la hauteur de chute (Photo 6, planche 1).

La période de chute des gouttes est réglée par changement de la vitesse de rotation du Moteur M. Nous utilisons 3 moteurs donnant pour τ les valeurs : 15 s, 4 mn et 30 mn.

Toutes les manipulations sont effectuées en utilisant une paire de gants longs fixés à demeure sur le caisson, pour assurer une bonne étanchéité à celui-ci.

La teneur en CO_3Ca de la solution est ajustée en fonction de la pression partielle de CO_2 du gaz contenu dans B_1 de façon à ce que le système soit initialement sur la courbe de saturation à tous les régimes de fonctionnement.

En remontant le porte-électrode assez haut, il est possible de limiter la chute des gouttes à quelques millimètres et donc d'étudier le départ de CO_2 dans la seule phase de formation.

La goutte recueillie au fond de E est transférée en une fraction de seconde sur l'électrode Keridge. Elle se forme à l'extrémité d'un tube de verre de diamètre intérieur 3,7 mm et extérieur 6,3 mm, son volume est de 0,08 cm^3.

Nous avons utilisé 3 solutions correspondant à des pressions partielles de CO_2 d'équilibres respectivement égales à $1{,}2.10^{-3}$, 8.10^{-3} et 4.10^{-2} Atm. L'atmosphère du caisson était à 3.10^{-4} Atm. de CO_2 dans tous les essais.

Le gaz contenu dans B_1 et l'atmosphère du caisson étaient tout d'abord envoyés à barboter dans le CO_2 mètre. La différence de lecture entre les 2 pH d'équilibre donnait, exprimée en variation de pH, l'amplitude limite de la variation de pH observable sur la solution après une évasion complète du CO_2 primitivement dissous et mise en équilibre vis-à-vis de l'atmosphère du caisson.

L'électrode Keridge était alors raccordée au pH mètre, standarnisée avec un tampon à pH 7, rincée et amenée au ras du tube calibré. En manœuvrant la burette à la main on faisait alors une série de mesures sur le liquide en provenance directe du tube.

Le moteur était alors alimenté et l'électrode descendue en fonction de la hauteur de chûte désirée. Les séries de mesures étaient faites sur des gouttes fraîchement tombées, pour cela l'électrode était rapidement séchée à l'aide d'un fragment de papier Joseph juste avant qu'une nouvelle goutte se détache et vienne s'y fixer. Le pH se stabilisait très rapidement. Les valeurs relevées sur une même série de mesures étaient très bien reproductibles pour $\tau = 15$ s. et 4 mn. Pour $\tau = 30$ mn le pH augmentait légèrement pour la deuxième et la troisième goutte. Au delà il se maintenait constant.

Nous pensons que, pour les plus grandes périodes, l'évasion du CO_2 durant la formation de la goutte intéressait non seulement le volume de solution formant la goutte elle-même mais aussi une fraction plus ou moins importante de la colonne de liquide occupant le tube au-dessus de la goutte. Ainsi, après une chasse de liquide frais, un front de dépression remontait dans le tube lorsque l'écoulement du liquide était trop lent et il s'ensuivait l'établissement d'un gradient de concentrations en CO_2 dissous le long du tube, n'aboutissant à un régime permanent qu'après un temps correspondant à la chute de plusieurs gouttes.

Effectivement, si après une série de mesure suffisamment longue, on remontait l'électrode près de l'orifice et si l'on envoyait rapidement sur l'électrode le volume de liquide qui aurait dû constituer les 3 ou 4 gouttes suivantes, on obtenait une série de mesures plus fortes que la mesure initiale obtenue sur le liquide frais et convergeant vers elle après plusieurs gouttes.

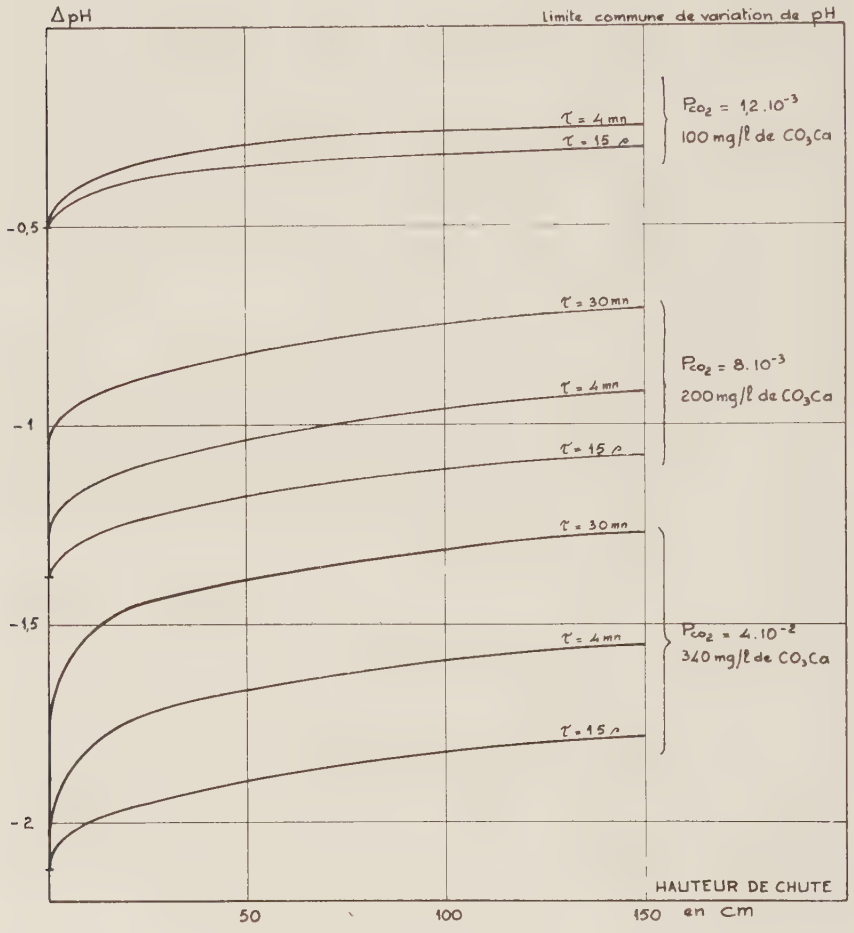


Fig. 38

Les valeurs reportées sur les courbes 38 concernent l'élévation de pH constatée en régime permanent par rapport au liquide frais. On a donc inclus le CO_2 perdu dans le tube dans la phase « formation de la goutte ».

Pour les périodes de chute courtes, le liquide se renouvelait suffisamment vite dans le tube pour que cet effet ne soit pas perceptible.

Résultats et discussions.

Nous avons regroupé l'ensemble des résultats bruts en figure 38. A partir d'une limite supérieure commune nous avons défini 3 origines des variations de pH en reportant les 3 amplitudes de variations limites primitivement mesurées sur chacun des 3 mélanges gazeux B_1. A partir de chacune de ces origines nous avons reporté la différence de lecture entre pH du liquide frais et pH du liquide recueilli pour diverses hauteurs de chutes et diverses périodes de formation des gouttes.

Il convient de remarquer qu'il s'agit uniquement de mesures différentielles et que d'éventuelles erreurs de standardisation ou de réponse de l'électrode se trouvent donc compensées.

Bien que les périodes de formation des gouttes aient été considérablement augmentées par rapport aux essais de Dixon il était tout de même très difficile d'opérer sur des périodes supérieures à 30 mn si l'on voulait faire un nombre suffisant de mesures, pour chaque réglage de l'appareil, dans un temps raisonnable.

Dans ces conditions opératoires et pour les teneurs en calcium des solutions utilisées, les résultats acquis lors de l'étude de la troisième chaîne (ces résultats seront exposés au chapitre 3) permettent d'affirmer que la précipitation de carbonate de calcium n'a pas eu le temps de s'amorcer et que $[Ca^{++}]$ est demeuré constant. Comme tous les pH mesurés étaient nettement inférieurs à 8,2 on peut poser $[CO_3H^-] \simeq 2\ [Ca^{++}]$ en négligeant les variations très faibles de $[CO_3^{--}]$ subies par la solution. On peut donc considérer que le système a échangé du CO_2 avec la phase gazeuse comme l'aurait fait de l'eau pure et que les variations de pH traduisent les variations de (CO_2) selon :

$$(CO_2) \simeq 2\ [\mathring{Ca}^{++}]\ f_{CO_3H}\ 10^{K_1 - pH}$$

d'où l'on peut tirer la variation des teneurs en CO_2 dissous

$$\Delta(CO_2) \simeq 2\ [Ca^{++}]\ f_{CO_3H^-}\ 10^{K_1}\ \left\{\ 10^{-pH_0} - 10^{-pH}\ \right\}$$

et par conséquent les quantités de CO_2 échangées.

Ces variations ont été reportées sur la figure 39.

La première constatation portera sur le parallélisme des courbes correspondant à un même gaz. En dehors des 50 premiers centimètres où peut persister une certaine turbulence consécutive au détachement de la goutte, il semble bien que le départ du CO_2 durant la chute et l'impact soit assez peu influencé par la période de chute.

Il faut aussi noter que la vitesse de départ globale, peut-être parce qu'elle est en partie régularisée par la réponse de la deuxième chaîne, paraît assez indépendante de la différence des pressions partielles de CO_2 entre l'atmosphère du caisson et le gaz saturant le liquide frais. L'allure générale de ces familles de courbes correspond à celle qui a été donnée par Dixon et ses collaborateurs.

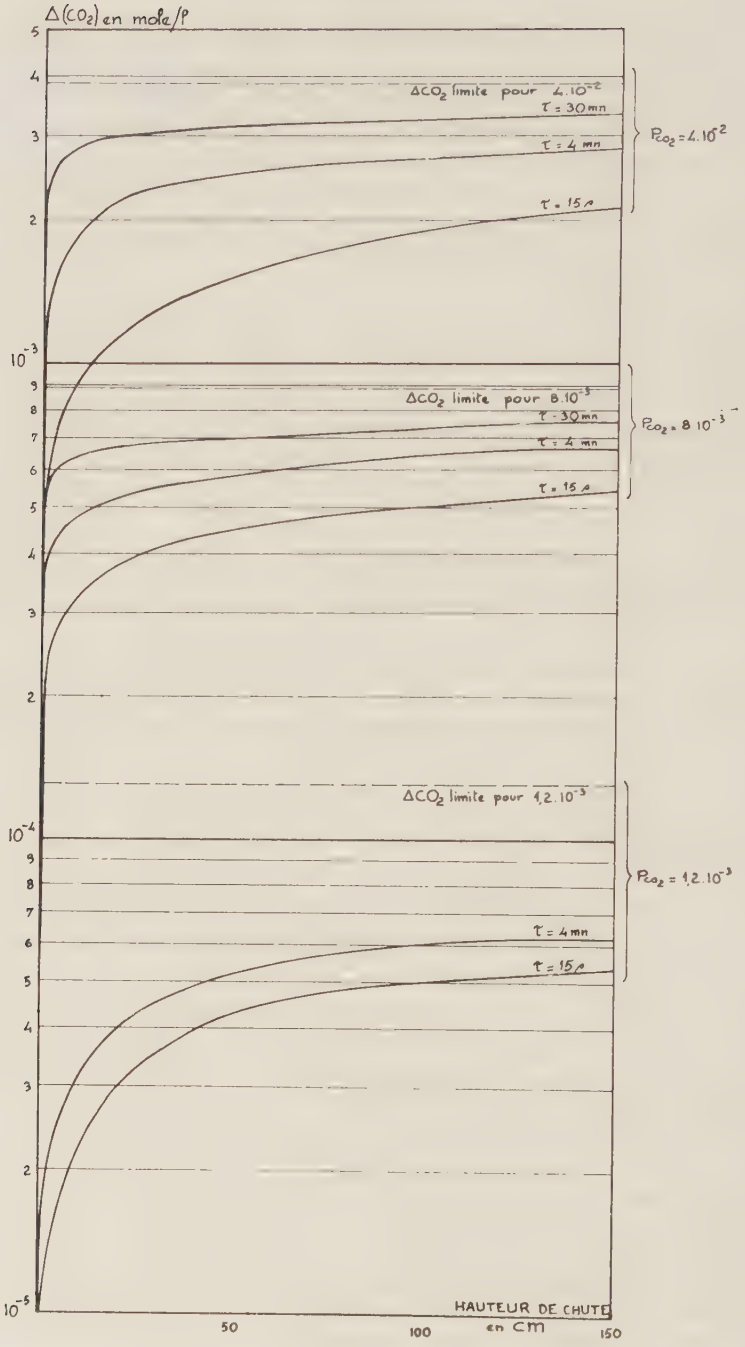

Δ(CO2) en mole/l
ΔCO2 limite pour 4.10-2
τ = 30mn
τ = 4 mn
τ = 15 s
PCO2 = 4.10-2
ΔCO2 limite pour 8.10-3
τ = 30mn
τ = 4 mn
τ = 15 s
PCO2 = 8.10-3
ΔCO2 limite pour 1,2.10-3
τ = 4mn
τ = 15s
PCO2 = 1,2.10-3
HAUTEUR DE CHUTE
en cm
50
100
150

Fig. 39

Une différence essentielle se manifeste cependant : Dixon et ses collaborateurs ont étudié des gouttes à chute rapide ($\tau < 10$ s), pour nous rapprocher des systèmes à relaxation naturels nous avons été amenés à augmenter considérablement ces durées de formation, l'importance relative du départ du CO_2 durant la période de formation de la goutte s'en est trouvé complètement changée.

Pour des périodes de formations ainsi augmentées l'influence de τ retentit profondément sur le départ de CO_2 durant la formation de la goutte. Au delà de 30 mn on peut considérer qu'il constitue toujours une fraction nettement prédominante du départ total. L'influence de la turbulence devient alors négligeable.

Nous avons essayé de voir si les résultats numériques obtenus vérifiaient la formule de Dixon modifiée pour tenir compte de nos conditions expérimentales. Il s'agit en effet ici d'un départ de CO_2 et non d'une absorption ce qui conduit à inverser les 2 facteurs C_g et C_l, d'autre part la teneur limite C_g doit être ramenée à une atmosphère contenant 3.10^{-4} Atm. de CO_2 et non plus à une atmosphère de CO_2 pur.

C'est ainsi que l'on obtient pour une hauteur de chute de 100 cm les résultats suivants :

Pco_2	4.10^{-2}			8.10^{-3}			3.10^{-4}	
τ	15 s	4 mn	30 mn	15 s	4 mn	30 mn	15 s	4 mn
K_L	15	1,55	0,28	16,7	1,47	0,25	10,2	0,82
$K_L . \tau^{0,8}$	130	123	112	145	117	100	89	65

Tous ces essais ayant été faits avec le même tube, le degré de turbulence défini par Dixon est constant.

Le produit $K_L . \tau^{0,8}$ conduit alors en exprimant τ en secondes aux résultats situés à la dernière ligne du tableau. Ces résultats s'ils ne sont pas constants sont tout de même cohérents quant à leur ordre de grandeur. On note cependant une décroissance générale de ce produit lorsque τ augmente.

Il semble donc que l'on soit à la limite de validité de cette expression. Physiquement cela signifie que l'échange du CO_2 ne se fait plus exactement comme entre un milieu liquide et un milieu gazeux tous les deux homogènes. C'est donc vraisemblablement que commence à apparaitre dans la goutte un important gradient des concentrations en CO_2 dissous croissant de la surface vers l'intérieur. Ce gradient ne pouvait pas se développer dans les expériences de Dixon du fait de la faible durée de vie de ses gouttes et de la turbulence qui résultait de l'arrivée rapide du liquide. Il est logique de penser que, pour des périodes encore croissantes, l'importance de ces gradients irait en augmentant encore.

Si l'on considère le départ de CO_2 en valeur relative, on peut dresser le tableau suivant :

τ ↓	H → cm	10	25	50	100	150	
15 s		17 %	27,7	33	38,5	41	$Pco_2 = 1,2.10^{-3}$
4 mn		23,7 %	33,3	42	47	50	
15 s		38 %	45	50	56	61	
4 mn		54 %	61	65,5	70	74	$Pco^2 = 8.10^{-3}$
30 mn		72,8 %	76	79	82	84	
15 s		28 %	32	40	50	55	
4 mn		49,5 %	60	65	70	73	$Pco_2 = 4.10^{-2}$
30 mn		75 %	79	82	84	86,5	

Par extrapolation on peut évaluer à environ 3 à 4 heures la période de chute qui donnerait un départ à peu près total du CO_2 excédentaire, on peut prendre pour définir un temps de réponse un départ à 90 % par exemple.

Comme la fraction perdue durant la formation de la goutte croit très rapidement avec l'allongement de τ, on peut penser que pour des périodes de cet ordre l'évasion serait pratiquement totale avant que la goutte ne se détache. Il ne s'agit évidemment que d'un ordre de grandeur.

Conclusions.

Nous avons prolongé le travail de Dixon pour des périodes de formation des gouttes fortement accrues et pour une gamme de teneurs en CO_2 compatible avec les conditions rencontrées dans la nature.

L'importance relative des divers paramètres est de ce fait profondément modifiée.

La turbulence en rapport avec la vitesse d'arrivée de la solution alimentant les gouttes voit son influence se réduire très rapidement quand τ augmente. L'échange de CO_2 est alors de moins en moins assimilable à un échange entre milieux homogènes. Des gradients de concentrations en CO_2 dissous se développent à l'intérieur de la goutte et remontent, pour les plus longues périodes, à l'intérieur du tube d'alimentation.

La quantité de CO_2 échangée pendant la phase « formation de la goutte » tend à devenir prédominante lorsque τ croit au-delà de 1 heure.

Si l'on définit un temps de réponse de la première chaîne comme le temps nécessaire pour que le départ de CO_2 dissous atteigne 90 %

du CO_2 excédentaire total, on peut le fixer à environ 3 à 4 heures pour un tel système délivrant des gouttes de 0,08 cm³. Ce volume correspond très sensiblement aux gouttes habituellement rencontrées dans les formations naturelles.

II — 2 — ÉTUDE DE LA DEUXIÈME CHAINE.

---

a) Etude théorique.

Données bibliographiques.

Le travail de base pour tout ce qui touche à la cinétique des réactions chimiques du CO_2 est la thèse de Faurholt [**108**] publiée en 1924. Le premier il a décrit parfaitement les réactions d'hydratation et de déshydratation du CO_2. Les chercheurs qui à sa suite ont repris la question n'ont pu que confirmer l'exactitude de ses conclusions. Seules les valeurs numériques de constantes qu'il donne sont un peu fortes et doivent être retouchées. Cela tient au pouvoir catalytique de ses tampons qu'il avait négligé.

Antérieurement à la publication de ce travail, quelques timides essais d'études cinétiques avaient vu le jour. Mac Bain [**100**], le premier, signale en 1912 que la neutralisation d'une base par le CO_2 n'est pas instantanée. La même remarque est faite en 1913 par Vorlaender et Stube [**101**]. Les premières mesures des constantes de vitesses sont dues à Thiel [**102, 105**] Strohecker [**103, 104**] et Pusch [**106, 107**] entre 1913 et 1916. Toutes ces mesures sont erronées à cause de la méconnaissance des équilibres qui régissent les groupements carbonés.

Aujourd'hui les méthodes d'études se sont beaucoup perfectionnées mais les idées de base telles qu'elles avaient été énoncées par Faurholt demeurent valables, aussi dans ce premier paragraphe lui sera-t-il fait de larges emprunts.

Le présent travail vise essentiellement à développer la théorie de la cinétique en vue du calcul des temps de réponse de la deuxième chaîne.

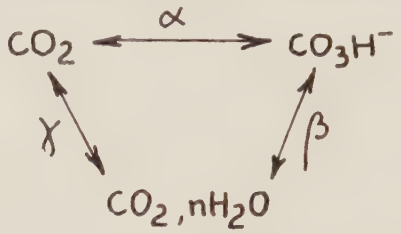
On ne saurait toutefois prétendre a autant de rigueur que dans la statique. Les constantes de vitesse sont encore bien imparfaitement connues et la complexité des problèmes posés bien plus grand. Nous devrons le plus souvent étudier des cas limites (évolution à pH constant ou à variation de pression partielle de CO_2 instantanée), les cas réels étant inabordables.

Pour cette raison nous chercherons surtout à avoir des indications quantitatives sur la rapidité d'évolution des systèmes. Il sera souvent suffisant de considérer et de comparer les vitesses initiales de réajustement après une perturbation donnée du système.

Les idées directrices de toute la cinétique des réactions chimiques peuvent se ramener à un petit nombre de propositions :

1) Toutes les réactions intéressant l'ion CO_3^{--} (formation et démolition) sont instantanées.

2) Les vitesses de réactions à considérer s'introduisent seulement au passage $CO_2 \rightleftarrows CO_3H^-$. Dans la chaîne.



— les réactions d'ionisation-desionisation du type β sont instantanées (*).

— les réactions d'hydratations-deshydratations du type γ sont lentes.

— de même que les réactions d'hydroxylation-deshydroxylation du type α.

L'ion CO_3H^- se forme selon deux types de réactions :

1) à partir de H_2O selon

$$CO_2 + nH_2O \longrightarrow CO_2,nH_2O \longrightarrow CO_3H^- + H^+ + (n-1)\,H_2O$$

la dissociation de l'hydrate est instantanée, l'hydratation du CO_2 ne l'est pas et, pour la valeur de n réalisée :

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = C_{CO_2}\,[CO_2]$$

réaction du premier ordre, indépendante du pH.

2) à partir de OH^- selon :

$$CO_2 + OH^- \longrightarrow CO_3H^-$$

$$\text{d'où} \quad -\frac{d[CO_2]}{dt} = C_{CO_2,OH^-}[CO_2][OH^-]$$

l'expérience montre que cette réaction est du deuxième ordre et que la vitesse est fonction du pH.

(*) ou du moins ces réactions sont extrêmement rapides devant les autres. Roughton qui atteint avec son « rapid flow » une résolution dans le temps supérieure au 1/100 de s. a publié [116] des courbes expérimentales sur lesquelles cette vitesse de réaction apparait clairement finie.

Globalement, la formation de l'ion CO_3H^-, superposition de ces deux processus, conduit à l'expression :

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = \left\{C_{CO_2} + C_{CO_2,OH^-}[OH^-]\right\}[CO_2]$$

posons

$$C_{CO_2\,TOTAL} = C_{CO_2} + C_{CO_2,OH^-}[OH^-]$$

où $C_{CO_2\,TOTAL}$ est fonction du pH.

Jusqu'à pH $\simeq$ 6 $C_{CO_2} \gg C_{CO_2,OH^-}$ et la constante de vitesse totale est sensiblement indépendante du pH. Après pH $\simeq$ 6 le deuxième terme devient de plus en plus prépondérant et on a les courbes données en figure 46.

Indépendamment du pH, la constante totale est fonction de la température et de la force ionique de la solution.

L'ion CO_3H^- se détruit selon deux types de réactions :

1) directement selon

$$CO_3H^- \longrightarrow CO_2 + OH^-$$

non instantanée avec pour vitesse

$$-\frac{d[CO_3H^-]}{dt} = C_{CO_3H^-}[CO_3H^-]$$

réaction du premier ordre.

2) par l'intermédiaire de l'hydrate de CO_2 selon

$$CO_3H^- + H^+ + (n-1)\,H_2O \longrightarrow Co_2,nH_2O \longrightarrow CO_2 + nH_2O$$

la formation de l'hydrate est instantanée, sa transformation ne l'est pas et

$$-\frac{d[CO_2,nH_2O]}{dt} = C_{HYD}[CO_2,nH_2O]$$

réaction d'ordre 1 (*).

Au total, la vitesse de disparition du CO_3H^- peut s'exprimer par :

$$-\frac{d[CO_3H^-]}{dt} = C_{CO_3H^-}[CO_3H^-] + C_{HYD}[CO_2,nH_2O]$$

(*) Dans un travail récent, Meier et Scharzenbach [120], ont émis l'hypothèse que, dans les premiers moments de cette réaction, l'ordre pouvait être différent de 1, l'introduction d'un terme correctif, aussi important que les autres étant apparu nécessaire dans leurs calculs pendant le premier 1/4 de s. de la réaction. Dans l'état actuel de la question, cette éventuelle correction ne semble pas devoir apporter de modifications notables aux calculs que nous développerons sur ces bases, aussi ne retiendrons-nous pas pour l'instant cette particularité.

A pH constant toutes les réactions sont d'ordre 1 et à l'équilibre on peut égaler les vitesses directes et inverses. Il vient :

$$C_{CO_2}[CO_2] + C_{CO_2.OH^-}[CO_2][OH^-] = C_{CO_3H^-}[CO_3H^-] + C_{HYD}[CO_2.nH_2O]$$

On peut isoler réactions d'hydroxylation et réactions d'hydratation, chaque type étant lui-même à l'équilibre dans l'ensemble. Soit pour les premières :

$$C_{CO_2.OH^-}[OH^-][CO_2] = C_{CO_3H^-}[CO_3H^-]$$

relation abordable expérimentalement en opérant à un pH élevé (> 10), zone où le deuxième type de réaction devient négligeable. Il vient :

$$\frac{C_{CO_2.OH^-}}{C_{CO_3H^-}} = \frac{[CO_3H^-]}{[CO_2][OH^-]} = 10^{K_w - K_1} \frac{f_{OH^-}}{f_{CO_3H^-}}$$

De même les réactions d'hydratation conduisent à :

$$C_{CO_2}[CO_2] = C_{HYD}[CO_2.nH_2O]$$

or, la statique nous fournit la relation

$$\frac{[CO_2.nH_2O]}{[CO_2]} = \frac{(CO_2.nH_2O)}{(CO_2)} = 10^{-K_0}$$

applicable puisque nous sommes à l'équilibre et où activité et concentration peuvent être confondues puisqu'il s'agit de molécules et non d'ions. Il vient :

$$10^{-K_0} = \frac{C_{CO_2}}{C_{HYD}}$$

Développements originaux des calculs.

On peut, établir maintenant l'expression de la vitesse de transformation totale du CO_3H^-. En raison de l'instantanéité des équilibres

$$\text{et} \quad \begin{matrix} CO_3H^- & \rightleftarrows & CO_3^{--} \\ CO_3H^- & \rightarrow & CO_{2.nH_2O} \end{matrix}$$

lorsque CO_3H^- disparaît, les deux autres formes subissent elles aussi des fluctuations et la vitesse de disparition du CO_3H^- est en fait la vitesse d'appauvrissement de l'ensemble :

$$[F.H.] = [CO_3H^-] + [CO_3^{--}] + [CO_2, nH_2O]$$

$$\text{d'où} \quad -\frac{d[FH]}{dt} = C_{CO_3H^-}[CO_3H^-] + C_{HYD}[CO_2.nH_2O]$$

les réactions étant instantanées entre CO_3H^-, CO_3^{--} et l'hydrate, les équations de l'équilibre statique sont applicables entre ces 3 groupements et :

$$[CO_2, nH_2O] = (CO_3^{--}).10^{K_2 + K_1 - K_0 - 2pH}$$
$$(CO_3H^-) = (CO_3^{--}).10^{K_2 - pH}$$

d'où on tire immédiatement deux expressions intéressantes :

1) $$-\frac{d[FH]}{dt} = \left\{ C_{HYD.}\, 10^{K_2+K_1-K_0-2pH} + C_{CO_3H^-}\, \frac{10^{K_2-pH}}{f_{CO_3H^-}} \right\} (CO_3^{--}) = C_1 (CO_3^{--})$$

Les valeurs de C_1 en fonction du pH sont données en figure 47, pour diverses températures et diverses forces ioniques.

2) En remarquant que

$$[FH] = \left\{ 10^{pH-K_2}\, \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 1 + 10^{K_1-K_0-pH}\, f_{CO_3H^-} \right\} [CO_3H^-]$$

et
$$[FH] = \left\{ \frac{10^{2pH+K_0-K_1-K_2}}{f_{CO_3^{--}}} + 1 + \frac{10^{pH-K_1+K_0}}{f_{CO_3H^-}} \right\} [CO_2\, nH_2O]$$

on peut écrire :

$$-\frac{d[FH]}{dt} = \left\{ \frac{C_{HYD}}{1 + \frac{10^{2pH+K_0-K_1-K_2}}{f_{CO_3^{--}}} + \frac{10^{pH-K_1+K_0}}{f_{CO_3H^-}}} + \frac{C_{CO_3H^-}}{1 + 10^{pH-K_2}\, \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 10^{K_1-K_0+pH}\, f_{CO_3H^-}} \right\} [FH]$$

Et en posant

$$-\frac{d[FH]}{dt} = C_2 [FH]$$

on aura une constante de vitesse globale définie paramétriquement vis-à-vis du pH.

On trouvera en figure 48 ces mêmes courbes pour diverses températures et diverses forces ioniques.

La relation la plus générale entre les constantes cinétiques s'établit immédiatement en écrivant qu'à pH constant la vitesse globale d'évolution du système est nulle à l'équilibre soit :

$$C_{CO_2\,TOTAL}\, [CO_2] - C_1 (CO_3^{--}) = 0$$

c'est-à-dire

$$C_{CO_2\,TOTAL} = C_1\, 10^{2pH-K_1-K_2}$$

b) Méthodes de détermination des constantes cinétiques.

Avant de faire une revue critique des valeurs numériques fournies par la littérature il est indispensable de faire un rapide tour d'horizon des méthodes de détermination utilisées.

1) *Méthode des carbamates.*

C'est la méthode de Faurholt [108]. Si son peu de précision l'a faite abandonner aujourd'hui, elle n'en conserve pas moins un incontestable intérêt historique. Elle est d'ailleurs encore la seule à avoir donné toutes les constantes cinétiques de la chimie du CO_2.

Dans son principe elle repose sur la constatation que le CO_2 réagit instantanément avec les amines pour donner des carbamates. Une série d'échantillons sera donc traitée, après des temps variables de mise en réaction, par une amine qui fixera le CO_2 n'ayant pas encore réagi. La quantité déjà transformée en carbonate sera précipitée par Cl_2Ba et dosée.

Le point faible de cette méthode est l'énorme imprécision sur les temps. Comment fixer avec précision les durées de réaction quand il faut mélanger les réactifs et ajouter l'amine après 1, 2, 3 ou 5 secondes ? On ne peut que louer l'extraordinaire habileté de FAURHOLT quand on constate qu'avec une telle méthode il a fourni des valeurs très comparables à celles qui ont été données depuis.

Dans une publication récente (1951) PINSENT et ROUGHTON [117] voient dans cette méthode celle de l'avenir. Peut-être la verrons-nous réapparaître, perfectionnée, un jour ?

2) *Méthode du rapid-flow.*

Cette méthode très générale et son originale a été développée en Angleterre dès 1923. Elle concerne toutes les réactions entre fluides. Appliquée au CO_2 c'est la méthode des physiologistes.

Les deux fluides réactants sont introduits sous pression dans une chambre de réaction où ils sont mis en contact (Fig. 40). Le mélange s'échappe à grande vitesse par un tube BC. Si la vitesse dans BC est constante, il s'établit un régime permanent et le trajet effectué par un volume élémentaire de mélange est une fonction linéaire du temps écoulé depuis l'instant du mélange. On peut régler la vitesse d'écoulement dans BC à la valeur désirée en agissant sur la différence de pression entre A et C. On ajuste ainsi le temps de parcours en fonction de la vitesse de réaction. Etudier l'état d'avancement de la réaction au bout de t_0, $2t_0$, ...nt_0 revient alors à considérer ce qui se passe dans BC aux abscisses x_0, $2x_0$, ...nx_0.

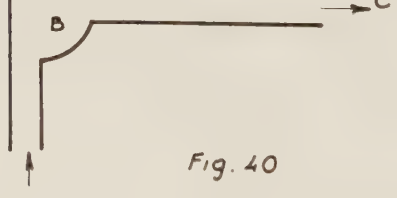


Fig. 40

Une abondante littérature décrit en détails l'appareil et les conditions à réaliser pour qu'il soit utilisable. On consultera en particulier les publications de Roughton [124 à 129], Millikan [130] et Chance [131 à 133] qui ont donné des études très complètes sur cette technique.

Les moyens d'étude de l'état d'avancement de la réaction le long du tube sont extrêmement variés et ils confèrent à cette méthode une extraordinaire souplesse.

Si le produit de la réaction amène un changement de couleur on pourra, comme Roughton et Millikan [129], utiliser les variations de teintes à mesure que la concentration en produit coloré croit. Une cellule photoélectrique déplacée le long de l'axe donnera directement les concentrations en fonction du temps. Cette variation de couleur pourra être due à la présence dans l'un des fluides d'un indicateur coloré ou fluorescent. C'est alors les variations de pH au cours de la réaction qui seront enregistrées (Roughton, [112]). Au lieu d'une variation de couleur on peut avoir une variation d'indice de réfraction.

Le pH peut être mesuré directement par des électrodes classiques disposées en différents points du tube (Saal [109]). Ce même auteur utilise aussi dans le cas de CO_2 la variation de résistivité.

Enfin, c'est à l'échauffement du fluide par la chaleur de réaction que l'on peut s'intéresser. Roughton [112] a utilisé des thermocouples sensibles au 1/1000°C et à pu isoler des intervalles de temps de l'ordre de 1/100 de seconde. Il s'est livré avec plusieurs collaborateurs à des nombreuses études de la cinétique du CO_2 par cette méthode [116-119].

3) *Méthode du « stopped flow ».*

L'inconvénient du rapid flow est de demander des volumes de réactifs très importants. Pour pallier à cet inconvénient Roughton [127] a introduit cette méthode qui consiste à mélanger très rapidement les réactifs par commande brusque des pistons des 2 burettes A et B et à suivre par un dispositif électronique enregistreur ayant un pouvoir de résolution suffisant (ici 1 ms.) l'évolution de la réaction dans la chambre C (Fig. 41).

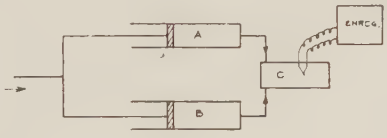


Fig 41

La réaction peut être suivie par conductimétrie, par pHmétrie en utilisant un indicateur coloré dont les variations de teinte sont suivies par un spectrophotomètre ou par colorimétrie.

Cette méthode a donné la majeure partie des déterminations récentes [120 à 122].

4) *Méthode manométrique.*

Cette méthode est aussi une méthode de physiologistes. Elle a été utilisée pour la première fois en 1933 par Brinkmann, Margaria et Roughton [110] puis Stadie et O'Brien [111]. D'autres chercheurs l'ont reprise depuis [113-114-117]et tous ont abouti aux mêmes conclusions que Fourholt. Le pouvoir catalytique des solutions tampons a été étudié et les valeurs des constantes de vitesse obtenues après correction concordent très bien avec les déterminations isotoniques (c.f. en particulier [117]).

Cette méthode s'intéresse à la vitesse d'absorption du CO_2 par l'eau. L'appareil est schématisé ci-contre. Un vase à réaction constamment agité F contient une solution tampon (Fig. 43). On fait le vide dans l'appareil puis on introduit dans F le CO_2 contenu dans l'ampoule A en le chassant par le mercure contenu dans le réservoir R. Le niveau sera maintenu en B par déplacement de ce réservoir. Nous travaillerons donc à volume constant. Un manomètre M donnera à chaque instant la pression du CO_2 au-dessus du liquide. Cette pression décroit dans le temps. On peut relier très simplement cette décroissance aux constantes de vitesses d'hydratation.

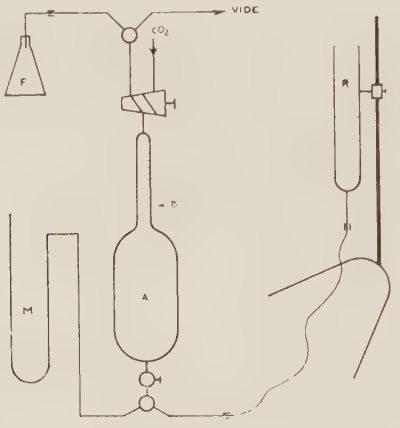


Fig 42

En effet on suppose qu'à chaque instant l'agitation très énergique de F réalise l'équilibre d'évasion-invasion de CO_2 et que

$$P_{CO_2} = D.(CO_2)$$

$$\text{à pH} < 6 \text{ on a} - \frac{d(CO_2)}{dt} = Cco_2(CO_2)$$

en négligeant la réaction inverse, ce qui est légitime dans les premiers temps de la réaction, on peut écrire :

$$Q_{CO_2\ TOTAL} = Q_{CO_2\ GAZ} + Q_{CO_2}\ dis.$$

$$Q_{CO_2\ TOTAL} = \frac{PVg}{22,4} + \frac{PV_l}{D}$$

aces :

$Q_{CO_2\ GAZ}$ = quantité de CO_2 gazeux présent exprimé en moles
Q_{CO_2}dis. = quantité de CO_2 physiquement dissous exprimé en moles
V_g = volume de la phase gazeuse exprimé en litres
V_l = volume de la phase liquide exprimé en litres
D = en atmosphères/moles

$$\frac{dQ_{CO_2\ TOTAL}}{dt} = \left(\frac{Vg}{22,4} + \frac{V_l}{D}\right)\frac{dP}{dt}$$

mais c'est aussi $C_{CO_2}[CO_2]\,V_l = C_{CO_2}\,\frac{P}{D}\,V_l$

$$\text{d'où} \quad -\frac{dP}{P} = C_{CO_2}\left(1 + \frac{Vg\ D}{Vl\ 22,4}\right) dt$$

$$\text{en posant : } \alpha = \frac{22,4}{D} \quad \text{(coefficient de Bunsen)}$$

$$C_{CO_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{\frac{Vg}{Vl} + \alpha}{\alpha} \text{ Log } \frac{P_1}{P_2}$$

après pH $>$ 10 ce serait C_{CO_2, OH^-} $[OH^-]$ qui serait égal à cette expression. Pour 6 $<$ pH $<$ 10 c'est la somme $C_{CO_2} + C_{CO_2, OH^-}$ $[OH^-]$.

Ceci est rigoureusement valable en début de réaction. Cette méthode est excellente. Nous retrouverons dans le recoupement avec les valeurs numériques issues d'autres méthodes, la justification de notre hypothèse de départ : l'équilibre d'évasion-invasion de CO_2 est instantané à agitation suffisante. Ce résultat est extrêmement important. Indépendamment de sa précision, cette démonstration est le mérite principal de cette méthode.

5) *Méthode des équilibres isotopiques.*

Dernière venue de la série, son introduction ne remonte qu'à 1940. Elle est due aux américains Mills, Urey et Grieff [135]. Elle a été utilisée par Mills et Urey [115] pour la mesure de C_{CO_2}.

Il y a lieu de considérer deux types d'équilibres :

— l'équilibre chimique classique, exprimé par la loi de Gulberg et Waadge, qui dépend des concentrations en molécules et ions et correspond au minimum d'énergie libre du système.

— l'équilibre isotopique qui correspond a une égale répartition des isotopes de chaque élément entrant dans la constitution de plusieurs molécules ou ions présents, entre ces molécules ou ions.

Cet équilibre peut-être rompu par enrichissement provoqué d'un ion en un isotope inhabituel dans la nature. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre isotopique est beaucoup plus grand que celui qui est nécessaire à l'obtention de l'équilibre chimique. (Demi-temps dans le rapport de 1 à 1000 dans le cas du CO_2 enrichi en O^{18}). Comme on peut relier les deux équilibres de façon rigoureuse, l'étude du plus rapide pourra se déduire de l'observation du plus lent et bénéficier ainsi d'un important gain sur la précision.

L'effet tampon pourra être éliminé puisque les mesures sur les échanges isotopiques se font en plus grande partie après que l'équilibre chimique est obtenu donc, à pH constant.

Dans le cas qui nous occupe, on peut utiliser les isotopes O^{18} ou C^{13}.

1) usage du C^{13}.

soient α la proportion de C^{13} dans CO_2

β la proportion de C^{13} dans CO_3H^- et CO_2, nH_2O

à pH bas (plage considérée) on a les réactions

$$C^{13}O_2 + nH_2O \rightleftharpoons C^{13}O_2, nH_2O \rightleftharpoons H^+ + C^{13}O_3H^-$$

$$C^{12}O_2 + nH_2O \rightleftharpoons C^{12}O_2, nH_2O \rightleftharpoons H^+ + C^{12}O_3H^-$$

L'équilibre chimique est atteint très rapidement donc

$$-\frac{d[C^{13}O_2]}{dt} = C_{CO_2}[C^{13}O_2] - C_{HYD}[C^{13}O_2, nH_2O]$$

où $$-[CO_2]\frac{d\alpha}{dt} = C_{CO_2}[CO_2]\alpha - C_{HYD}\beta[CO_2.nH_2O]$$

comme à l'équilibre $$C_{CO_2}[CO_2] = C_{HYD}[CO_2, nH_2O]$$

il vient $$-\frac{d\alpha}{dt} = C_{CO_2}(\alpha - \beta)$$ dès que l'équilibre est atteint mais, la quantité globale de C^{13} n'a pas varié donc :

$$\alpha_\infty \{[CO_2] + [CO_2, nH_2O] + [CO_3H^-]\} = \alpha[CO_2] + \beta\{[CO_3H^-] + [CO_2, nH_2O]\}$$

$$\text{d'où} \quad -\frac{d\alpha}{dt} = C_{CO_2}\left\{1 + \frac{[CO_2]}{[CO_3H^-] + [CO_2, nH_2O]}\right\}(\alpha - \alpha_\infty)$$

Il se trouve que dans ce cas le rapport des temps d'obtention des deux équilibres est faible aussi préfère-t-on l'usage du O^{18}.

2) Usage du O^{18}.

Ici le calcul se complique du fait que O^{18} est en équilibre isotopique non seulement avec le CO_2 et ses produits d'hydratation mais aussi avec le solvant H_2O.

Sans entrer dans le détail des calculs, on établi comme précédemment :

$$C_{CO_2} = A\,\frac{2,303}{60}\left\{\frac{2}{1 + \frac{[CO_2]}{[CO_3H^-]} - \sqrt{1 + \frac{2}{3}\frac{[CO_2]}{[CO_3H^-]} + \left(\frac{[CO_2]}{[CO_3H^-]}\right)^2}}\right\}$$

où A est un coefficient numérique qu'il est inutile d'expliciter ici.

Le reproche que l'on peut faire aux auteurs est d'utiliser dans le calcul du rapport $[CO_2]/[CO_3H^-]$ un pK_1 trop fort (7,7 au lieu de 6,65 à 0°C). Il est difficile d'évaluer qu'elle correction amènerait l'introduction de la valeur correcte car les calculs intermédiaires ne sont pas suffisamment détaillés et les pH obtenus expérimentalement ne figurent pas dans la publication.

La concordance avec les extrapolations a effet tampon nul des autres méthodes est cependant excellente. Il est regrettable que cette méthode se prête mal à la détermination des autres constantes.

c) Valeurs numériques des constantes cinétiques.

Toutes les données bibliographiques ont été réunies dans le tableau 45.

Les références sont données en bibliographie générale.

Le nombre des déterminations est très variable d'une constante a l'autre, le crédit que l'on peut accorder aux diverses valeurs avancées aussi. Dans notre tentative de synthèse nous considèrerons deux groupes :

1) Groupe C_{CO_2} et C_{HYD}.

Dans ce groupe les déterminations sont suffisamment nombreuses et sérieuses pour discuter et sélectionner directement parmi elles des

valeurs numériques. 10^{-Ko} qui est mal connu sera calculé à partir de ces valeurs par :

$$\frac{C_{CO_2}}{C_{HYD}} = 10^{-K_o}$$

10^{-Ko} est indépendant de la force ionique.

Les auteurs qui ont travaillé à ces déterminations ont admis des variations linéaires de log C_{CO_2} et log C_{HYD} en fonction de 1/T (isochore de Van T'Hoff), leurs résultats numériques concordent très bien avec cette hypothèse. Cependant Pearson-Pinsent et Roughton [119] ont émis récemment des réserves à ce sujet.

Selon ces auteurs l'énergie d'activation de cette réaction passerait de 19 Kcal à 0°C à 10,75 Kcal à 38°C. Cette suggestion n'a pas été reprise dans des travaux ultérieurs.

De toutes façons, dans le domaine de température limité qui nous intéresse ici, 0 à 20°C, l'erreur que l'on peut faire en supposant constante l'énergie d'activation des diverses réactions est nettement inférieure à l'incertitude qui pèse sur les valeurs numériques exactes. Nous adopterons donc cette hypothèse.

Le choix sera fait graphiquement sur le diagramme 43 qui regroupe tous les résultats publiés pour ce groupe.

Nous proposons comme représentation graphique des variations du logarithme de ces constantes en fonction de 1/T les deux droites qui y figurent, articulées sur les valeurs extrapolées à effet catalytique du tampon nul, qui sont les plus sûres. Le groupement des points représentatifs est acceptable malgré la disparité des méthodes et des auteurs. Il semble que l'on puisse faire confiance à ces résultats.

Nous retiendrons donc pour ce groupe les valeurs suivantes :

Température °C	C_{CO_2}	C_{HYD}	Ko
0	0,00205	1,97	2,989
5	0,00351	3,3	2,973
10	0,00621	5,65	2,958
15	0,01080	9,5	2,944
20	0,018	15,3	2,930
25	0,030	24,7	2,916

Il semble aussi que l'on ait là une bonne méthode de détermination de 10^{-Ko}.

2) groupe C_{CO_2}, OH^- et $C_{CO_3H^-}$.

Pour $C_{CO_3H^-}$ on ne possède que la détermination de Faurholt, vraisemblablement erronée car cet auteur néglige l'effet catalytique de ses tampons.

C_{CO_2}, OH^- semble un peu plus solidement établie si l'on fait abstraction de la mesure de Himmerbleau et Bab [123].

Ces auteurs ont utilisé la méthode isotopique pour leur détermination. Ils expliquent leur valeur environ 100 fois plus élevée que les valeurs connues jusqu'alors en faisant remarquer que dans toute technique utilisant un mélange de 2 réactifs, le mélange intime n'est jamais instantané et que la réaction commence avant que l'homogénéité parfaite soit

atteinte, d'où une constante apparente plus petite. Sans nier le bien fondé de cette observation, nous croyons prudent en attendant de nouveaux travaux sur cette question d'adopter provisoirement le groupe des anciennes valeurs.

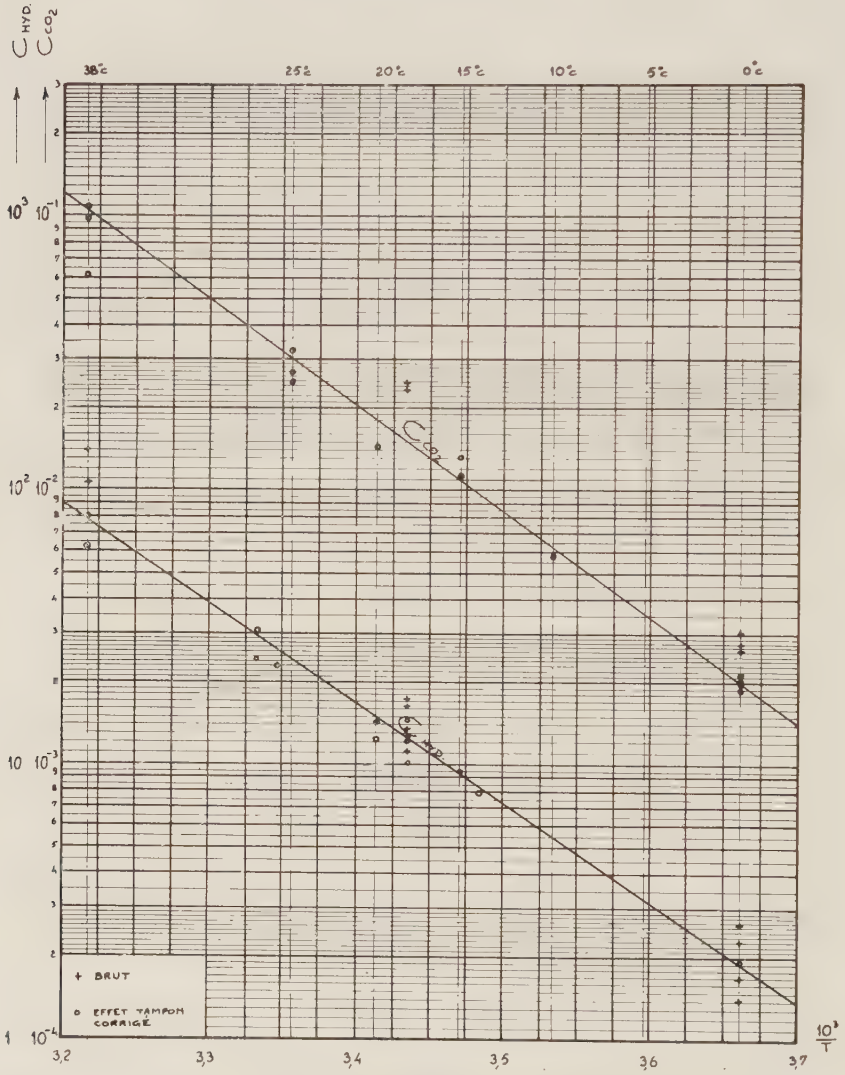


Fig. 43

On peut calculer l'une des deux constantes à partir de l'autre par :

$$\frac{C_{CO_2,\,OH^-}}{C_{CO_3H^-}} = 10^{K_W - K_1}\,\frac{f_{OH^-}}{f_{CO_3H^-}}.$$

où K_w et K_1 sont bien définis et où $f_{OH^-}/f_{CO_3H^-}$ peut être négligé sans scrupules vis-à-vis de l'imprécision qui pèse sur toutes ces mesures.

Comme il faut absolument faire appel à l'expérience pour une de ces constantes, on procèdera pour C_{CO_3,OH^-} comme précédemment et on calculera $C_{CO_3H^-}$ à partir des valeurs ainsi retenues.

Le diagramme 44 résume les données bibliographiques. Nous proposons pour solution de log C_{CO_3,OH^-} en fonction de 1/T la droite qui y figure. Nous retiendrons les valeurs suivantes :

Température °C	C_{CO_3,OH^-}	$K_W - K_1$	$C_{CO_3H^-}$
0	1200	8,29	$6,15 \times 10^{-6}$
5	1700	8,13	$1,26 \times 10^{-5}$
10	2400	7,97	$2,57 \times 10^{-5}$
15	3320	7,81	$5,13 \times 10^{-5}$
20	4600	7,67	$9,83 \times 10^{-5}$

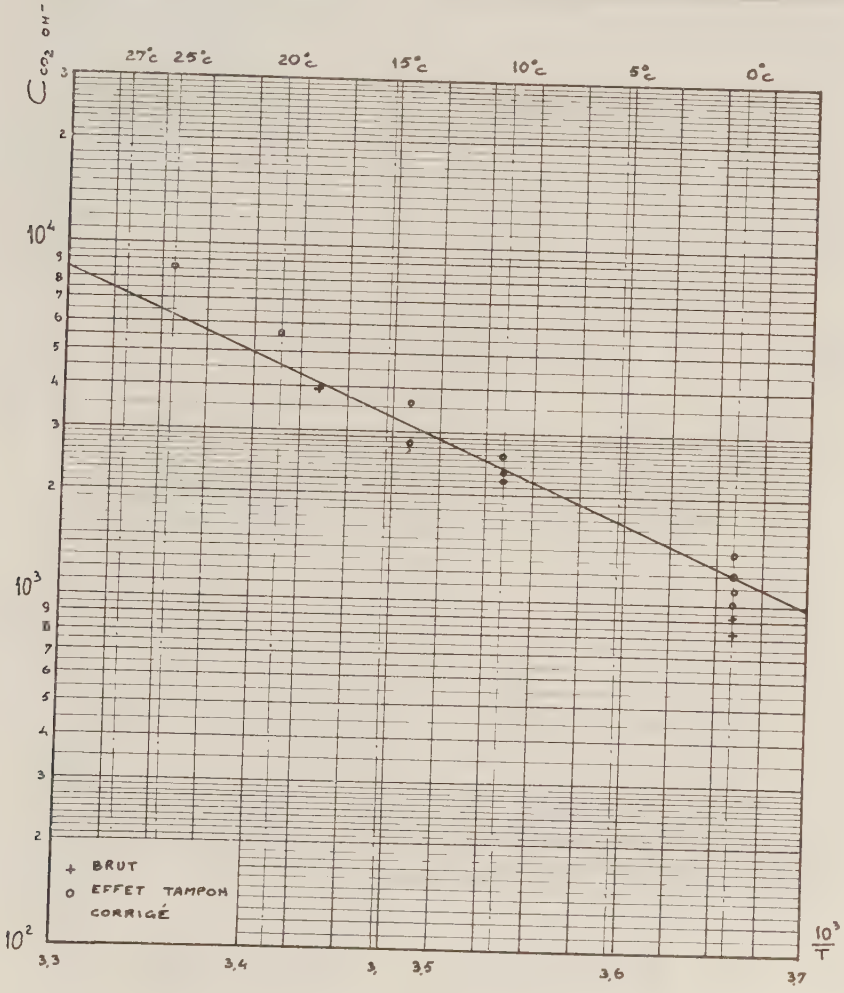


Fig. 44

Dans ce groupe tout particulièrement l'incertitude est très grande étant donné le peu de résultats dont on dispose. Si un jour des valeurs plus précises étaient données, il faudrait revoir ces chiffres.

A noter qu'au lieu d'avoir un effet catalytique, le tampon semble jouer ici le rôle d'inhibiteur.

AUTEURS	BIBLIO	ANNEE	METHODE	C_{CO_2} 0°c	15°	18°	20°	25°	38°	C_{HYD} 0°c	13,7	15°	18°	20°	27°	38°	C_{CO_2,OH^-} 0°c	10°	13,7	15°	$C_{CO_3H^-}$ 0°c	15°	10^{-K_0}
FAURHOLT	108	1924	CHIMIQUE	(0,0030)		(0,025)			(0,23)	(2,3) (2,67)			(16,35)			(105)	(930)			(4000)	$(59,10^4)$	$(89,10^4)$	$1,33.10^{-3}$ à 0°c $1,93.10^{-3}$ à 15°c $2,18.10^{-3}$ à 38°c
SAAL	109	1928	RAPID FLOW COND. & pH MET.								8 8		12,7 10,2	12,5					2800 3700				
BRINKMAN MARIA ROUGHTON	110	1933	MANOMETRIQUE	(0,0026)		(0,024)			(0,26)	(1,7)			(11,6) (13,6) (17)			(140)	(840)						$1,53.10^{-3}$ à 0°c $2,16.10^{-3}$ à 15°c $1,85.10^{-3}$ à 38°c
STADIE O'BRIEN	111	1933	MANOMETRIQUE	(0,0027)						(1,4)													$1,93.10^{-3}$ à 0°c
ROUGHTON	112	1936	RAPID FLOW PHOTOM. THERMOM									9,5	12,9 12,1	14,4									
ROUGHTON BOOTH	113	1936	MANOMETRIQUE	0,0021 (0,0027)																			
KIESE HASTING	114	1940	MANOMETRIQUE	0,002													1200 1400						
MILLS LIREY	115	1940	ISOTOPIQUE	0,00205 (0,0027)				0,0275	0,10	4 calc.													
ROUGHTON	116	1941	RAPID FLOW THERMOMETRIQ.							1,97			14,6		31	80							
ROUGHTON PIMSENT	117	1951	MANOMETRIQUE	0,00205	0,0152			0,0337	2,109								1040	2300					
DALZIEL	118	1953	RAPID FLOW pH METRIQUE										12,3										
PEARSON PIMSENT ROUGHTON	119	1956	RAPID FLOW THERMIQUE	0,00205	0,0112			0,0257	0,0620								1085	2600					
SIRS	121	1958	STOPPED FLOW										12,3					2240					
HIMMERBLEAU BABB	123	1958	ISOTOPIQUE	0,00189	0,0149												$1,44.10^5$	$2,41.10^5$					
SCHEURER BROWNELL LU VALLE	122	1958	STOPPED FLOW											12,3	24,6	61,7							
VALEURS RETENUES				0,00205					0,104	1,97						80	1200		3100				

ENTRE PARENTHESES LES VALEURS TROP FORTES PAR EFFET CATALYTIQUE DU TAMPON

Tab 45

Quelle valeur peut-on accorder aux chiffres retenus ?

L'ordre de grandeur est certainement exact mais, l'approximation vis-à-vis de la valeur exacte est impossible à évaluer. Nous avons donné le plus de poids aux déterminations extrapolées à concentration en tampon nulle. Les résultats issus de méthodes très diverses se recoupent bien. Si l'on ne perd pas de vue l'imprécision foncière qui affecte tous les calculs cinétiques ce groupe de valeurs parait suffisant pour les besoins pratiques.

Il ne faut pas perdre de vue non plus que ces réactions sont susceptibles d'être catalysées ou inhibées, comme toutes les réactions chimiques.

C'es ainsi que Riou et Lortie [10] ont fait état du pouvoir catalytique de certains colloïdes. Il n'est donc pas exclu que d'autres corps puissent influer sur les vitesses de réaction.

En présence d'ions étrangers au système, de cations divalents en particuliers, la possibilité de formation de complexes dont la cinétique est totalement inconnue pour l'instant, peut avoir aussi un retentissement sur la cinétique du système tout entier.

Il faut préciser enfin que tous les calculs de la deuxième partie de ce travail ayant été menés de pair avec les mesures que nous avons examinées dans la première partie de ce mémoire, ont été fait avec les valeurs de pK_1 et pK_2 retenues au terme d'une revue bibliographique publiée par ailleurs [75] et non avec les valeurs redéterminées dans ce mémoire. En raison des nombreux facteurs d'incertitude qui affectent les constantes cinétique et que nous venons de passer en revue il ne nous a pas paru nécessaire de reprendre tous ces calculs sur ces nouvelles bases, la correction étant assez insignifiante.

On trouvera en figures 46, 47 et 48 des tables numériques et des abaques pour $C_{CO_2\ TOTAL}$ et les 2 constantes globales C_1 et C_2 que nous avons introduites dans le premier paragraphe.

d) Etude critique de la méthode de Faurholt pour l'étude de la vitesse globale d'évolution des systèmes CO_2-H_2O-carbonate.

Cette méthode est, à notre connaissance, la seule tentative de synthèse des données de base qui ait vu le jour.

Nous utiliserons dans cette étude les notations que nous avons introduites parce qu'elles permettent d'en simplifier l'exposé mais ces notations ne sont évidemment pas celles de l'auteur, nous pensons, ce faisant, n'avoir pas trahi sa pensée.

A la base de cette méthode, il y a 3 conditions qui restreignent beaucoup sa portée :

1) toutes les évolutions sont supposées à pH constant ce qui n'est jamais le cas en réalité. Les deux réactions élémentaires lentes sont alors du premier ordre et la réaction globale résultante est aussi du premier ordre. On a deux vitesses en compétition :

$$C_{CO_2\ TOTAL}\ [CO_2] \longrightarrow \text{vitesse directe}$$
$$C_2\ [F.H.] \longrightarrow \text{vitesse inverse}$$

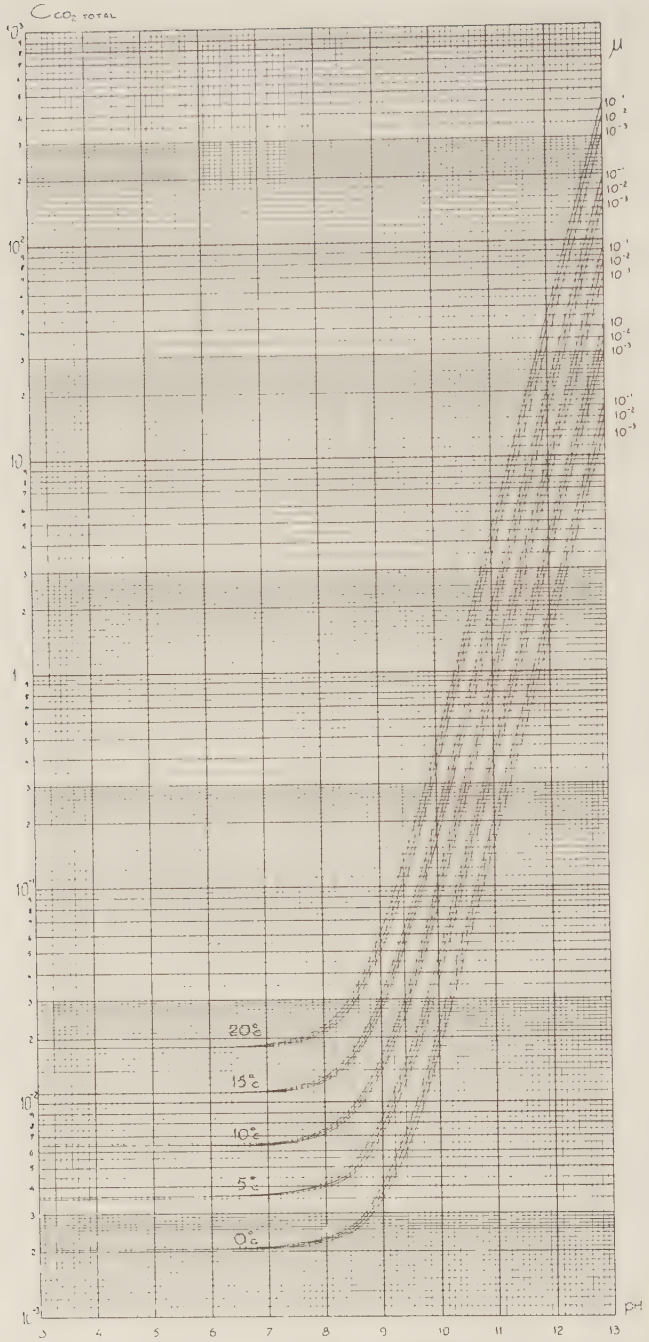


Fig 46

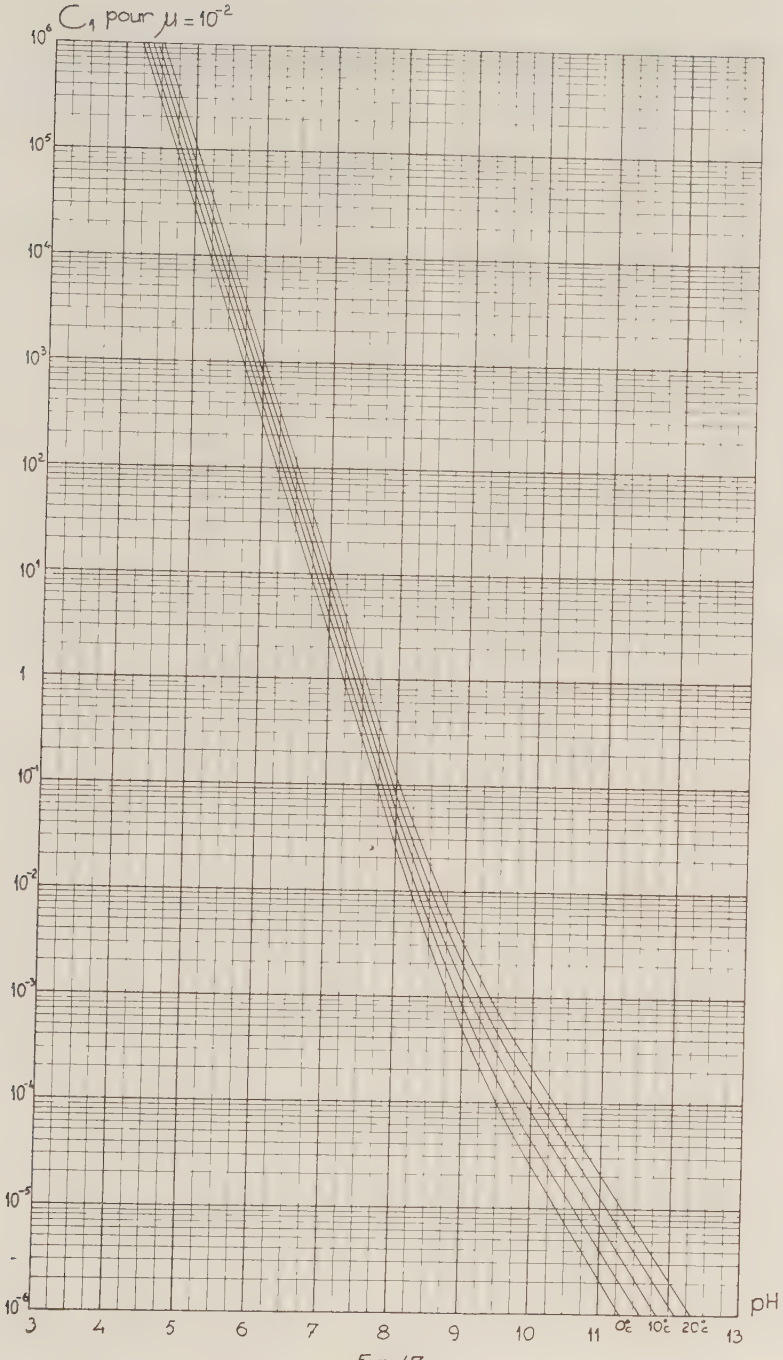

C1 pour μ = 10⁻²
10⁶
10⁵
10⁴
10³
10²
10¹
1
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
3
4
5
6
7
8
9
10
11
13
0°c
10°c
20°c
pH

Fig. 47

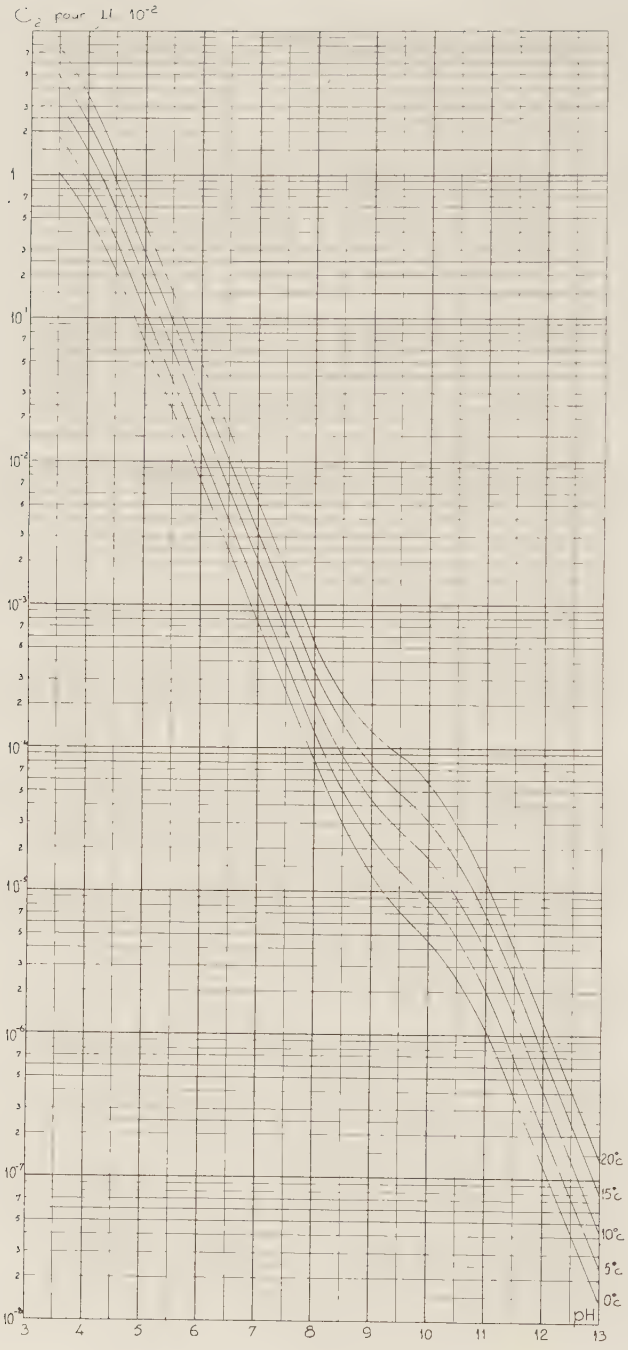


Fig. 48

2) L'évolution se fait à $[CO_2] + [FH] = \text{Constante}$

ce qui interdit tout échange de CO_2 ou de carbonate entre le milieu extérieur et le système et ne correspond donc pas non plus avec la réalité. Dans ces conditions,

3) si l'on part de l'une des configurations extrêmes du système

$$[CO_2] = 0 \quad \text{ou}$$
$$[FH] = 0$$

le système évolue vers la configuration d'équilibre qu'il atteint au bout d'un temps infini. La concentration du corps qui apparait et la vitesse d'évolution varient exponentiellement avec l'allure ci-contre (fig. 50 et 51).

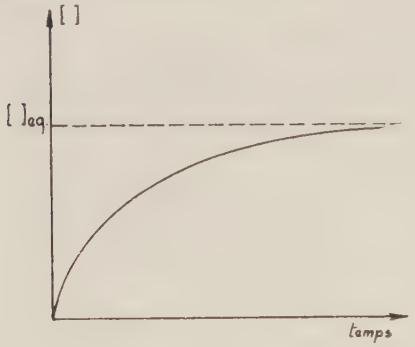


Fig. 50

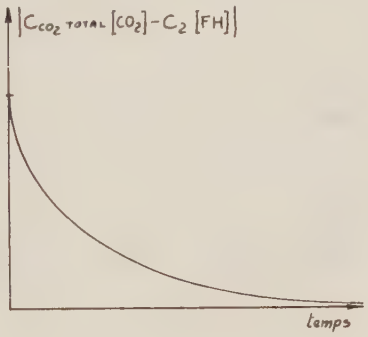


Fig. 51

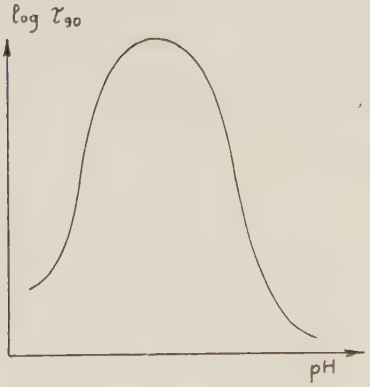


Fig. 52

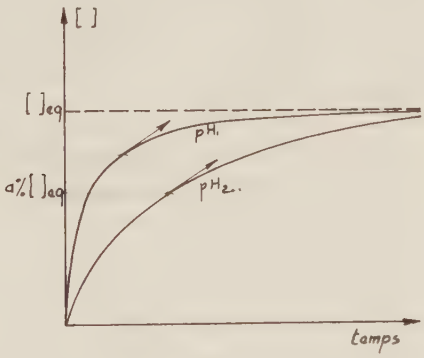


Fig. 53

On établi très simplement que le temps au bout duquel la réaction est faite 90 % est donné par :

$$\tau_{90} = \frac{1}{C_{CO_2\ \text{TOTAL}} + C_2}$$

L'allure de variation de τ_{90} avec le pH à l'allure ci-contre (fig. 52). Faurholt utilise cette courbe pour caractériser la réactivité et la vitesse d'évolution des systèmes.

Cette méthode est insuffisante pour tous les cas pratiques où l'on part généralement de système à l'équilibre et où l'on s'intéresse aux vitesses de réajustement de cet équilibre lorsqu'il est perturbé. Si l'on admet que l'équilibre initial est perturbé par un échange instantané de CO_2 ou de CO_3^{--} avec le milieu extérieur, à l'instant initial on part, non plus d'une configuration extrême mais, d'une configuration où les réactions sont déjà avancées à a % du nouvel équilibre qui s'établira. Dès lors l'évolution de la vitesse dépend non seulement du pH mais aussi de ce a % c'est-à-dire de l'importance de la perturbation (fig. 53). En particulier, si la perturbation est faible, la vitesse d'évolution peut-être infime même si elle se passe à un pH ou τ_{90} indique une grande réactivité. L'intérêt de cette méthode est donc très limité.

e) Calcul du temps de réponse.

Ce calcul original a déjà fait l'objet d'une publication [74].

Dans la quasi totalité des cas une évolution d'un système CO_2-H_2O-carbonate est consécutive à une variation de la pression partielle de CO_2 dans la fraction gazeuse du système.

L'ensemble des paramètres qui conditionnent la réponse de la première chaîne répercute cette variation de pression sur la fraction liquide sous la forme d'une variation dans le temps de la teneur en CO_2 dissous que, d'une façon générale, on peut écrire

$$(CO_2) = f_1(t)$$

et qui est en quelque sorte le « signal d'entrée » de la deuxième chaîne.

Cette variation de (CO_2) détruit l'équilibre du système et amorce donc le jeu des réactions chimiques. Toutes les concentrations ioniques vont alors subir une évolution dans le temps et en particulier (H^+) et (CO_3^{--}). L'activité de CO_3^{--} dans la solution fixe le comportement de la phase liquide vis-à-vis de la phase solide. On peut noter son évolution

$$(CO_3^{--}) = f_2(t)$$

et considérer cette fonction comme le « signal de sortie » de la deuxième chaîne.

La variation de (H^+) a cette particularité de pouvoir être suivie très facilement et en permanence par pHmétrie. D'autre part l'ion H^+ intervient « en aval » des réactions lentes qui conditionnent la deuxième chaîne, la réaction de deuxième ionisation de l'acide carbonique étant instantanée. Par conséquent la vitesse d'évolution de (H^+) doit refléter à peu près la vitesse d'évolution de (CO_3^{--}) et le pH se présente comme l'indicateur le plus pratique de l'allure de réponse de la deuxième chaîne.

Perturbée par la variation de (CO_3^{--}), la troisième chaîne va entrer en action à son tour, soit en permettant la solubilisation d'une nouvelle quantité du carbonate solide, soit en le précipitant. Ce qui se passera alors dans cette troisième chaîne aura un retentissement sur la cinétique des processus qui sont « en amont » et une réaction plus ou moins sensible de la troisième chaîne se manifestera sur la

deuxième. Il peut se faire aussi que la troisième chaîne ne réponde pas, du moins dans l'immédiat, si les conditions d'une germination efficace du carbonate ne sont pas réalisées. Le système peut alors persister plus ou moins longtemps dans un état de métastabilité et il n'y aura pas de réaction sur les autres chaînes. Ce dernier cas est en pratique très fréquent.

En s'appuyant sur ces quelques remarques préliminaires on peut proposer une méthode d'étude de la cinétique de réajustement de la seule deuxième chaîne qui ne soit pas trop artificielle.

Nous considèrerons pour cela une évolution amorcée par une variation instantanée de la pression partielle de CO_2 dans la fraction gazeuse du système et transmise instantanément dans le milieu gazeux. Expérimentalement ces conditions sont réalisables, avec une bonne approximation, sur un milieu violemment agité. La fonction $f_1(t)$ se réduit alors à une constante.

Nous supposerons aussi que la troisième chaîne ne réagit pas c'est-à-dire qu'il n'y a pas de carbonate solide en présence si le milieu devient agressif où que la germination ne se produit pas si le milieu devient sursaturé.

Nous utiliserons le pH comme indicateur de position du système et l'amplitude de la variation de la pression partielle de CO_2 sera choisie de telle façon que le nouveau pH d'équilibre diffère de l'ancien d'environ 0,5.

Dans ces conditions les équations régissant l'évolution du système deviennent :

$$(1) \qquad [CO_2] = \text{CONSTANTE}$$

$$(2) \qquad \frac{\partial [FH]}{\partial t} = C_{CO_2\ \text{TOTAL}}\,[CO_2] - C_1\,(CO_2)$$

$$(3) \qquad [FH] = [CO_3H^-]\left\{1 + 10^{pH-K_2}\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 10^{K_1-C-pH}\,f_{CO_3H^-}\right\}$$

$$(4) \qquad 2\,[Me^{++}] = [CO_3H^-]\left\{1 + 2.10^{pH-K_2}\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}\right\} - \frac{10^{-pH}}{f_{H^+}} + \frac{10^{pH-K_W}}{f_{OH^-}}$$

$$(5) \qquad \frac{\partial [Me^{++}]}{\partial t} = 0$$

Avec Me^{++} = Cation divalent du carbonate considéré.

Tirons CO_3H^- de (4) et portons le dans (3) et (2). Tous calculs effectués, il vient une expression de la forme :

$$\frac{A.10^{5pH} + B.10^{4pH} + C.10^{3pH} + D.10^{2pH} + F.10^{pH} + G}{K.10^{5pH} + L.10^{4pH} + M.10^{3pH} + N.10^{2pH} + P.10^{pH} + Q}\,d\,(pH) = dt$$

Avec :

$$A = -\frac{4{,}6 \cdot 10^{-K_w - 2K_2}}{f_{OH^-}} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f^2_{CO_3^{--}}}$$

$$B = -\frac{4{,}6 \cdot 10^{-K_2 - K_w}}{f_{OH^-}} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}$$

$$C = 2{,}3 \left\{ \frac{2 \cdot 10^{K_1 - c - K_2 - K_w}}{f_{OH^-}} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} - \frac{10^{-K_w}}{f_{OH^-}} - 2 \frac{10^{-K_2}}{f_{H^+}} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f^2_{CO_3^{--}}} - 2 [Mg^{++}] 10^{-K_2} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} \right\}$$

où le premier et le troisième termes sont négligeables devant le deuxième

$$D = -9{,}2 \left\{ \frac{10^{-K_2} f_{CO_3H^-}}{f_{H^+} f_{CO_3^{--}}} + 2 [Mg^{++}] 10^{K_1 - c - K_2} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} \right\}$$

$$F = -2{,}3 \left\{ \frac{1}{f_{H^+}} + 6 \frac{10^{K_1 - c - K_2}}{f_{H^+}} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 2 [Mg^{++}] 10^{K_1 - c} f_{CO_3H^-} \right\}$$

où le deuxième terme est négligeable devant le premier

$$G = -4{,}6 \cdot 10^{K_1 - c} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{H^+}}$$

$$K = 4 C_{CO_2\,OH^-} [CO_2] \frac{10^{2K_2 - K_w}}{f_{OH^-}} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f^2_{CO_3^{--}}}$$

$$L = 4 C_{CO_2\,OH^-} [CO_2] \frac{10^{-K_w - K_2}}{f_{OH^-}} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 4 C_{CO_2} [CO_2] 10^{-2K_2} \frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + 2 C_{CO_3H^-} \frac{10^{-K_2 - K_w}}{f_{OH^-}} \frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}$$

$$M = 4\,C_{CO_2}[CO_2]10^{-K_2}\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + C_{CO_2\,OH^-}[CO_2]\frac{10^{-Kw}}{f_{OH^-}} + C_{CO_3H^-}\frac{10^{-Kw}}{f_{OH^-}}$$
$$- 4\,C_{CO_3H^-}\,10^{-K_2}[Me^{++}]\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}} + C_{HYD}\frac{2.10^{K_1-C-K_2-Kw}}{f_{OH^-}}\frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}$$

$$N = C_{CO_2}[CO_2] - 2\,C_{CO_3H^-}[Me^{++}] + C_{HYD}\,\frac{10^{K_1-C-Kw}}{f_{OH^-}}\,f_{CO_3H^-}$$
$$- 2C_{CO_3H^-}\,\frac{10^{-K_2}\,f_{CO_3H^-}}{f_{H^+}\,f_{CO_3^{--}}} - 4\,C_{HYD}[Me^{++}]10^{K_1-C-K_2}\frac{f^2_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}$$

$$P = -\frac{C_{CO_3H^-}}{f_{H^+}} - 2\,C_{HYD}[Me^{++}]f_{CO_3H^-}\,10^{K_1-C} - 2\,C_{HYD}\,\frac{10^{K_1-C-K_2}\,f^2_{CO_3H^-}}{f_{H^+}\,f_{CO_3^{--}}}$$

$$Q = -\,C_{HYD}\,\frac{10^{K_1-C}}{f_{H^+}}\,f_{CO_3H^-}$$

à 15°C et pour une force ionique égale à 10^{-2}, il vient :

A = — $9{,}7.10^{-35}$
B = — $14{,}4.10^{-25}$
C = — $1{,}172.10^{-14}$ — $2{,}82.10^{-10}$ [Me^{++}]
D = — $6{,}20.10^{-10}$ — $4{,}03.10^{-6}$ [Me^{++}]
F = — $2{,}53$ — $1{,}64.10^{4}$ [Me^{++}]
G = — $1{,}805.10^{4}$
K = $2{,}8.10^{-31}$ [CO_2]
L = $3{,}215.10^{-29}$ + $4{,}32.10^{-21}$ [CO_2]
M = $2{,}86.10^{-19}$ + $1{,}965.10^{-11}$ [CO_2] — $1{,}258{,}10^{-14}$ [Me^{++}]
N = $1{,}73.10^{-10}$ + $1{,}1.10^{-2}$ [CO_2] — $1{,}109.10^{-4}$ [Me^{++}]
P = — $6{,}107.10^{-5}$ — $6{,}77.10^{-4}$ [Me^{++}]
Q = — $3{,}73.10^{4}$

Le tableau 54 donne les valeurs numériques de C, D, F, K, L, M, N, et P pour diverses valeurs de [Me^{++}] et de [CO_2] :

On se ramène à la forme :

$$dt = d(pH).\ \text{Constante.}\ \left\{ \frac{N_1}{D_1} + \frac{N_2}{D_2} + \frac{N_3}{D_3} + \frac{N_4}{D_4} + \frac{N_5}{D_5} \right\}$$

La dernière fraction N_5/D_5 n'existe que dans le calcul fait avec les valeurs de [Me^{++}] et de [CO_2] qui conduisent à un pH d'équilibre voisin de 10.

Tableau 54.

$[Ca^{++}]$	$[CO^2]$	Donnant un équilibre à pH voisin de	C	D	F	K
$1,2.10^{-2}$	$7,5.10^{-2}$	6	$-3,39.10^{-12}$	$-4,88.10^{-8}$	$-1,99.10^{-2}$	$2,1.10^{-32}$
$3,8.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	7	$-1,08,10^{-12}$	$-1,59.10^{-8}$	$-6,32.10$	7.10^{-34}
$1,2.10^{-3}$	$7,5.10^{-5}$	8	$-3,50.10^{-13}$	$-5,44.10^{-8}$	$-2,22.10$	$2,1.10^{-35}$
4.10^{-4}	$2,5.10^{-6}$	9	$-1,24.10^{-13}$	$-2,23.10^{-9}$	$-9,09$	7.10^{-37}
$1,6.10^{-4}$	$5,6.10^{-8}$	10	$-5,68.10^{-14}$	$-1,224.10^{-9}$	$-5,15$	$1,57.10^{-38}$

$[Ca^{++}]$	$[CO_2]$	Donnant un équilibre à pH voisin de	L	M	N	P
$1,2.10^{-2}$	$7,5.10^{-2}$	6	$3,235.10^{-22}$	$1,475.10^{-12}$	$8,24.10^{-4}$	$-8,12.10^{2}$
$3,8.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	7	$1,08.10^{-23}$	$4.90.10^{-14}$	$2,71.10^{-5}$	$-2,57.10^{2}$
$1,2.10^{-3}$	$7,5.10^{-5}$	8	$3,24.10^{-25}$	$1,457.10^{-15}$	$6,92.10^{-7}$	$-8,12.10$
4.10^{-4}	$2,5.10^{-6}$	9	$1,08.10^{-22}$	$4,42.10^{-17}$	$-1,67.10^{-8}$	$-2,7.10$
$1,6.10^{-4}$	$5,6.10^{-8}$	10	$2,74.10^{-28}$	$6,42.10^{-19}$	$-1,700.10^{-8}$	$-1,082.10$

Le tableau 55 donne les valeurs numériques des éléments de fraction dans les cinq cas envisagés.

La constante est numériquement égale à I/K.

L'identification qui permet de calculer les numérateurs est longue. Les coefficients apparaissent finalement comme la différence de nombres extrêmement voisins ne différant qu'à partir de la cinquième ou sixième décimale. Dans ces conditions on ne peut certifier exact que l'ordre de grandeur. Le travail que demanderait la reprise de tous ces calculs pour obtenir des valeurs plus précises est disproportionné avec l'importance du résultat.

C'est ainsi que l'on obtient finalement après intégration :

— à pH voisin de 6

$$t \# 68 \log \left\{ \frac{10^{pH_0} - 0,983.10^{6}}{10^{pH} - 0,983.10^{6}} \right\} + 69,2(pH - pH_0)$$

— à pH voisin de 8

$$t \# 30 \log \left\{ \frac{10^{pH_0} + 6,51.10^{8}}{10^{pH} + 6,51.10^{8}} \right\} + 300 \log \left\{ \frac{10^{pH_0} - 0,973\,10^{8}}{10^{pH} - 0,973.10^{8}} \right\} + 170(pH - pH_0)$$

TABLEAU 55.

pH équilibre	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
5,992	$10^{2pH} + 1{,}475.10^{10}.10^{pH} + 0{,}6065.10^{20}$	$10^{pH} + 4{,}59.10$	$10^{pH} + 6{,}474.10^{8}$	$10^{pH} - 6{,}983.10^{6}$	
6,970	$10^{2pH} + 1{,}476.10^{10}.10^{pH} + 0{,}605.10^{20}$	$10^{pH} + 1{,}451.10^{2}$	$10^{pH} + 6{,}505.10^{8}$	$10^{pH} - 0{,}935.10^{7}$	
7,988	$10^{2pH} + 1{,}489.10^{10}.10^{pH} + 0{,}612.10^{20}$	$10^{pH} + 4{,}59.10^{2}$	$10^{pH} + 6{,}51.10^{8}$	$10^{pH} - 0{,}973.10^{8}$	
8,9425	$10^{2pH} + 1{,}565.10^{10}.10^{pH} + 0{,}672.10^{20}$	$10^{pH} + 1{,}381.10^{3}$	$10^{pH} + 6{,}56.10^{8}$	$10^{pH} - 0{,}877.10^{9}$	
9,884	$10^{pH} + 1{,}583.10^{60}$	$10^{pH} + 3{,}45.10^{3}$	$10^{pH} + 6{,}57.10^{8}$	$10^{pH} - 0{,}766.10^{10}$	$10^{pH} + 0{,}862.10^{10}$

pH équilibre	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
5,992	$-1{,}845.10^{-31}$ $[2.10^{2pH} + 1{,}475.10^{10}.10^{pH}]$	$3{,}19.10^{-31}.10^{pH}$	$1{,}23605.10^{-27}.10^{pH} + 0{,}8.10^{-18}$	$-1{,}23600.10^{-27}.10^{pH} + 1{,}218.10^{-21}$	
6,970					
7,988	$0.8215.10^{-33}$ $[2.10^{2pH} + 1{,}489.10^{10}.10^{pH}]$	$2{,}264.10^{-32}.10^{pH}$	$5{,}379.10^{-30}.10^{pH} + 3{,}502.10^{-21}$	$-5{,}383.10^{-30}.10^{pH} + 5{,}231.10^{-22}$	
8,9425	$0{,}6445.10^{-33}$ $[2.10^{2pH} + 1{,}565.10^{10}.10^{pH}]$	$2{,}814.10^{-33}.10^{pH}$	$2{,}4028.10^{-30}.10^{pH} + 3{,}502.10^{-21}$	$-2{,}4070.10^{-30}.10^{pH} + 2{,}109.10^{-21}$	
9,884	$-9{,}7.10^{-35}10^{pH} + 4{,}278.10^{-24}$	$6{,}6.10^{-35}$	$1{,}158.10^{-26}$	$-1{,}455.10^{-24}$	$-4{,}118.10^{-24}$

— à pH voisin de 9

$$t \# -920 \log\left\{\frac{10^{2pH_0}+1{,}565.10^{10}10^{pH_0}+0{,}672.10^{20}}{10^{2pH}+1{,}565.10^{10}.10^{pH}+0{,}672.10^{20}}\right\} - 500 \log\left\{\frac{10^{pH_0}+6{,}56.10^{8}}{10^{pH}+6{,}56.10^{8}}\right\}$$

$$+ 3100 \log\left\{\frac{10^{pH_0}-0{,}877.10^{9}}{10^{pH}-0{,}877.10^{9}}\right\} + 620(pH-pH_0)$$

— à pH voisin de 10

$$t \# 23370 \log\left\{\frac{10^{pH_0}+1{,}583.10^{10}}{10^{pH}+1{,}583.10^{10}}\right\} + 12000 \log\left\{\frac{10^{pH_0}-0{,}766.10^{10}}{10^{pH}-0{,}766.10^{10}}\right\}$$

$$- 30400 \log\left\{\frac{10^{pH_0}+0{,}862.10^{10}}{10^{pH}+0{,}862.10^{10}}\right\} + 17200(pH-pH_0)$$

On trouvera en figure 56 les courbes d'évolution du pH après des perturbations voisines de 0,5 pH, en plus ou en moins, dans ces quatre cas.

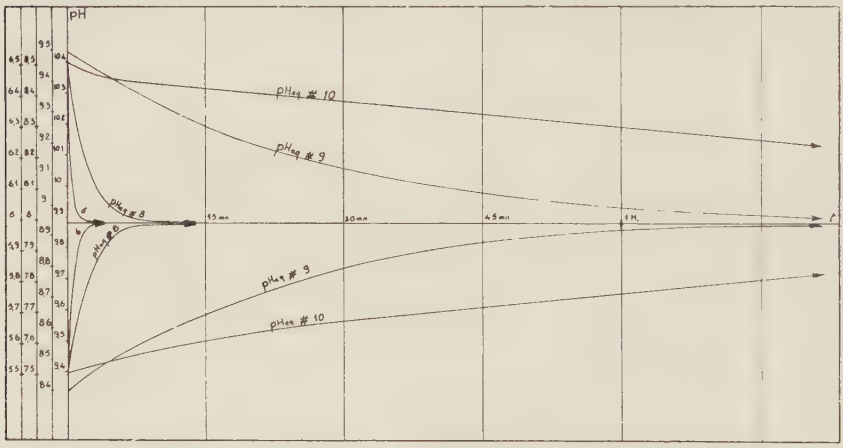


Fig. 56

Conclusions.

Si l'inertie purement chimique est négligeable aux pH inférieurs à 8, elle croît assez rapidement au-dessus.

En définissant le temps de réponse comme celui qui est nécessaire pour que le système ait couvert 90 % de son évolution totale avant d'atteindre le nouvel équilibre, on obtient des temps de l'ordre de :

— 1 minute à pH voisin de 6 ;
— 5 minutes à pH voisin de 8 ;
— 1 heure à pH voisin de 9 ;
— 3 heures à pH voisin de 10.

On voit que les résultats sont fort éloignés de ceux auxquels conduisait la méthode de Faurholt.

Nous aurons l'occasion d'utiliser ces résultats maintes fois dans les chapitres suivants.

II — 3 — ÉTUDE DE LA TROISIÈME CHAINE.

a) Rappels théoriques et travaux antérieurs.

La réponse de la troisième chaîne est, selon le cas, une dissolution ou un dépôt. Contrairement à ce qui se passe pour les 2 premières chaînes, où le comportement du système est le même dans les 2 sens d'évolution, dissolution et dépôt ne sont pas des phénomènes symétriques.

Quelles que soient les précautions opératoires prises, une dissolution se fait toujours aux dépends de particules solides dont les dimensions sont très grandes par rapport aux rayons ioniques. Dans la précipitation au contraire, la phase solide ne préexiste pas avant le déclenchement du dépôt.

L'étude cinétique de ces 2 types de phénomènes se heurte à des difficultés considérables et aucune des théories qui ont vu le jour pour les décrire ne semble encore définitive.

Dans le cadre forcément limité de ce travail, nous n'aborderons expérimentalement que les phénomènes de précipitation.

Les données bibliographiques relatives à la dissolution de CO_3Ca, assez contradictoires en apparence, sont cependant susceptibles d'une interprétation d'ensemble qu'il est utile de donner très brièvement en vue d'une comparaison ultérieure avec les phénomènes de dépôt.

Le contrôle de la dissolution semble dû à un phénomène de diffusion des ions lorsque la géométrie de la phase solide lui confère un rapport surface/volume faible et lorsque le régime de circulation de la phase liquide est turbulent (Gortikov et Pentelava [17], Erga et Tersesen [50]). Ce contrôle est au contraire du type « réaction de surface » lorsque le rapport surface/volume est grand et l'écoulement de la phase liquide laminaire (Weyl [59]). On peut dès lors penser qu'en fait la dissolution est mixte et que l'un ou l'autre de ces deux processus de base devient prédominant selon

l'état de dispersion de la phase solide du système et les possibilités de renouvellement du liquide au niveau de la surface solide.

La précipitation met en cause des phénomènes de nature très différente. La phase solide ne préexistant pas dans le milieu réactionnel initial, la première étape de l'évolution déclanchée consistera en une germination mettant en œuvre des particules solides dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que les dimensions ioniques.

Nous empruntons à Kern et Gindt [65] les éléments d'un rappel très succint des théories de la germination et de la croissance des cristaux.

Données bibliographiques.

La formation d'une phase cristallisée suppose avant tout l'apparition d'un germe tridimensionnel. L'expérience montre que cette apparition est conditionnée par un certain dépassement de la solubilité limite que l'on peut définir par $\alpha = \frac{C_{eq}}{C}$.

L'énergie libre d'un germe dépend du nombre d'ions qui le constituent. Cette énergie libre passe par un maximum quand ce nombre augmente (courbe 57). La croissance d'un germe demande donc un apport d'énergie tant que sa taille n'a pas atteint une taille critique correspondant au nombre critique d'ions N_c. Le germe n'est stable et susceptible de se développer que si son nombre d'ions constitutifs est plus grand que N_c. Il se redissout dans le cas contraire.

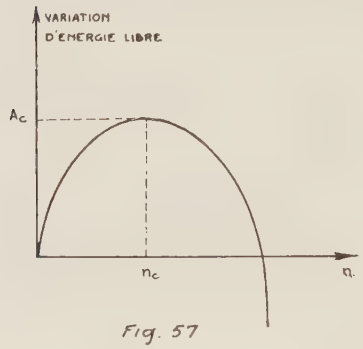


Fig. 57

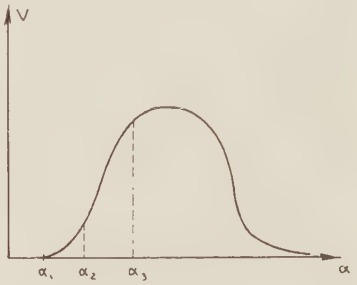


Fig. 58

La vitesse de formation des germes de dimensions critiques est liée à l'énergie libre critique A_c par :

$$V = Ke^{-\frac{A_c}{KT}}$$

où K est le facteur de fréquence fonction de α.

Dans un milieu liquide réel, la possibilité de concentration en un lieu donné des ions constitutifs du germe est encore contrôlée par la diffusion des ions dans ce milieu, ce qui introduit une correction en fonction de l'énergie d'activation de diffusion A_D.

La vitesse de formation des germes de dimensions critique devient alors :

$$V = K'e^{-\frac{A_c + A_D}{KT}}$$

La courbe donnant V en fonction du degré de dépassement α à l'allure de la figure 58.

Pour les faibles degrés de dépassement ($< \alpha_1$) la vitesse de germination est pratiquement nulle, on se trouve dans la zone qu'Oswald a appelée zone de métastabilité.

Pour les degrés de dépassement voisins de α_2 la vitesse de germination reste faible. Les précipitations conduites dans ces conditions seront lentes et conduiront à la formation de cristaux rares et gros.

Pour les degrés de dépassement voisins de α_3 la précipitation sera très rapide et aboutira à l'apparition d'une multitude de petits cristaux.

La présence d'ions ou de corps étrangers dans la solution au moment de la germination est susceptible de modifier profondément la vitesse de germination si leur adsorption est possible sur le germe dont ils modifient l'énergie superficielle et par conséquent l'énergie libre critique. La figure 59 schématise cette action. Retenons que l'adsorption se traduit en particulier par un accroissement de la plage de métastabilité.

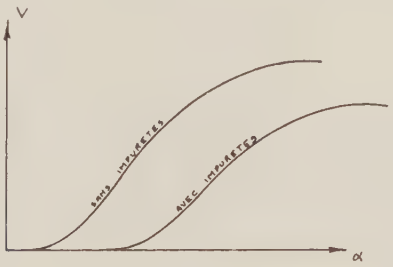


Fig. 59

Les germes stables apparus vont pouvoir croître maintenant. Ils le feront selon des lois différentes ce qui a pour conséquence de donner à ces 2 étapes successives des cinétiques très dissemblables.

Un cristal croît en fixant des ions en provenance de la solution sur son réseau cristallin. Avant de pouvoir être inclus, ces ions qui sont normalement hydratés dans la solution doivent perdre cette eau, ce qui suppose une dépense d'énergie W_H. Ces énergies de déshydratation peuvent être assez différentes d'un ion à l'autre.

La fixation de l'ion sur le cristal libère au contraire de l'énergie ce qui rend le bilan finalement positif. Tous les sites de fixation offerts par le réseau cristallin ne présentent cependant pas la même énergie de fixation potentielle. Les sites les plus énergétiques sont du type A (fig. 60) puis viennent dans l'ordre les sites B, C et enfin D. Ceci se traduit par une tendance à compléter les couches amorcées avant d'en commencer une nouvelle. Les difficultés rencontrées pour expliquer l'amorçage d'une nouvelle couche sur une face plane complète ont amené Frank à proposer sa théorie des dislocations selon laquelle l'inclusion d'un ion étranger,

créant une discontinuité sur une face serait à l'origine d'une déformation locale créant un site A se conservant identique à lui-même du fait de la croissance hélicoïdale qu'il détermine pour la face considérée.

Nous soulignions au début de ce paragraphe que la précipitation n'était pas le phénomène symétrique de la dissolution. Une conséquence des modes de croissance que nous venons d'analyser est que la précipitation n'est pas non plus un phénomène réversible. Chaque cristal a une vie propre faite d'un certain nombre de hasards, si on le redissout les ions ne le quitteront pas dans l'ordre inverse où ils l'ont rejoint, et après une nouvelle précipitation on n'a pratiquement aucune chance de le voir se reconstituer identique à lui-même.

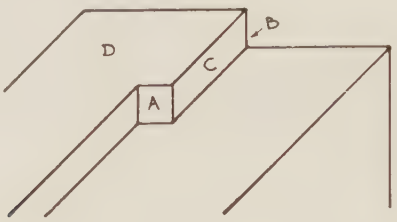


Fig. 60

A concentrations plus importantes, les impuretés peuvent se fixer sélectivement sur certaines faces dont elles empêchent la croissance, ce sont les faces qui prédominent alors sur le cristal obtenu ce qui peut occasionner des changements de faciès. On admet généralement que 2 conditions doivent être remplies pour que cette adsorption soit efficace :

— analogie structurale entre le cristal support et le réseau cristallin de l'impureté adsorbée.

— analogie métrique, les dimensions des mailles doivent être très voisines pour les plans réticulaires communs aux 2 corps.

C'est ainsi que la calcite peut adsorber l'ion PO_3^- sur ces faces III, ce qui ralentit considérablement la précipitation et associe la base au faciès rhomboédrique normal.

Du point de vue cinétique la diffusion joue dans la croissance des cristaux un rôle au moins aussi important que dans la formation des germes stables.

On peut supposer *à priori* que les modes d'accroissement des cristaux sont les mêmes que les modes de décroissance et que les 3 mêmes possibilités de contrôle de la vitesse : par réaction en surface, par diffusion ou par les 2 à la fois, sont également possibles. Toutefois si l'on ne fait pas d'ensemencement de la solution, il n'est pas possible de séparer la germination de la croissance proprement dite, ce qui est une première complication. Une deuxième complication est liée au fait que l'aire de l'interface solide-liquide ne peut plus *à priori* être considérée comme constante, comme on pouvait l'admettre sans difficulté dans les dissolutions, mais doit, semble-t-il, varier constamment du fait de la création de germes et de leur grossissement.

Des études récentes portant sur la précipitation de divers sels (revue bibliographique dans [73] Terjesen — Erga — Thorsen et Ve) ont proposé des expressions du type :

$$-\frac{dc^+}{dt} = -\frac{dc^-}{dt} = kA\,(C^+ - C^+eq)^n = kA\,(C^- - C^-eq)^n$$

avec $n = 2$ pour ClA_3Ag
$n = 3$ pour SO_4Ba et SO_4Sr
$n = 4$ pour CrO_4Ag

déduites des résultats expérimentaux.

L'interprétation physique de ces valeurs de n n'est pas immédiate.

Doremus [57] suppose que les valeurs les plus élevées correspondent à un contrôle cinétique par interaction de surface plutôt que par un processus de diffusion. Il a proposé deux modèles de croissance pour tenter de faire entrer ces diverses valeurs de n au sein d'une théorie cohérente.

Il postule d'abord l'existence, au voisinage immédiat du solide, d'une couche superficielle dans laquelle la désolvatation des ions est possible du fait des libérations d'énergie correspondant à l'insertion des ions dans le réseau.

— Le premier modèle suppose que des ions désolvatés dans cette couche s'unissent dans un premier temps pour donner des molécules neutres. Ce sont ces molécules et non directement les ions qui sont inclues ultérieurement dans le réseau.

Si l'étape de formation des molécules est la plus lente, la cinétique globale est celle d'une authentique réaction d'ordre 2 pour un électrolyte dont les ions ont même valence, d'ordre 3 pour un électrolyte dont les ions ont les valences 2 et 1.

— Le deuxième modèle suppose que pour un processus identique de formation d'une molécule neutre, une certaine « stabilisation » apportée par l'intervention d'un ion additionnel qui se fixe sur la molécule neutre, est nécessaire. Le rôle de cet ion serait de fixer l'excès d'eau libéré par la formation de la molécule neutre. Du fait de la participation d'une particule supplémentaire l'ordre est augmenté d'une unité dans les mêmes conditions que précédemment. L'intervention de cet ion additionnel peut paraitre surprenante et, dans le détail, ces modèles sont peut-être susceptibles d'améliorations ou de révisions cependant, l'hypothèse d'un passage à la molécule neutre avant inclusion dans le réseau cristallin semble assez fructueuse.

En ce qui concerne le CO_3Ca on ne possède pas beaucoup d'indications. Signalons une note de Stumper et Classen [33] qui indiquent que la précipitation de ce sel peut être considérée comme une réaction d'ordre 2. Cette note est postérieure à un travail plus important [15] que nous analyserons au prochain paragraphe et dans lequel Stumper proposait l'ordre 3. La question, on le voit peut encore être précisée.

Etude théorique.

De ces considérations théoriques très générales il faut retenir avant tout l'aspect multiforme que peut revêtir la précipitation selon qu'on la considère à tel ou tel moment de son histoire. Germination et croissance sont des phénomènes distincts ayant chacun leurs lois

propres. Il n'est pas étonnant que selon les conditions de la précipitation on puisse avoir des ordres de réaction assez différents.

De même que la dissolution de ce sel est susceptible d'être contrôlée par diffusion ou par interaction de surface selon les conditions opératoires, il ne serait pas étonnant que la précipitation revête des aspects très divers selon les circonstances.

Le fait que les 2 ions réactants ne coexistent pas en proportion stœchiométriques dans la solution impose des conditions particulières que nous allons examiner maintenant sur le plan théorique avant de passer à l'étude expérimentale. Les calculs généraux sont à reprendre pour tenir compte de cette particularité. Comme cadre de recherche nous avons retenu 2 cas limites.

1) Celui des précipitations lentes, à faible pouvoir germinateur où les cristaux sont peu nombreux et très grands devant les dimensions ioniques. On peut s'attendre alors à ce que l'évolution soit un phénomène de croissance très semblable au phénomène de dissolution et contrôlé par des lois analogues.

Il est essentiel d'introduire ici une remarque qui semble avoir échappée jusqu'à présent aux études théoriques publiées. Dans la solution les ions CO_3^{--} sont considérablement moins nombreux que les cations. De ce fait la vitesse de croissance est contrôlée par la vitesse de diffusion des seuls ions CO_3^{--} et par la vitesse de contre-diffusion des ions H^+ provenant de l'apparition au voisinage du solide d'ions CO_3^{--} selon :

$$CO_3H^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{--}.$$

La vitesse de diffusion du cation n'intervient plus dans la mesure où cet ion est toujours en grand excès devant CO_3^{--} au voisinage du solide. L'ion CO_3H^- à concentration sensiblement double du cation est dans le même cas.

L'ion H^+ donnant de par sa taille des diffusions plus rapides que CO_3^{--}, il ne serait pas paradoxal d'obtenir un ordre de réaction apparent de 1, comparable à celui que Erga et Terjesen [50] ont obtenu pour la dissolution.

Ces déductions recoupent les expériences de Doremus [57] relatives à la précipitation d'un sel en présence d'un homoïonique en excès. Seule intervient, dans ce cas, la vitesse de diffusion de l'ion qui n'est pas commun.

2) L'autre cas limite nous a été suggéré par l'expérience. Lorsqu'un précipité s'amorce dans un système fortement sursaturé, il est très fréquent d'observer en premier lieu l'apparition de carbonate « amorphe » (*), pouvant être partiellement colloïdal. La ger-

(*) Il est essentiel de définir clairement ce que l'on désigne sous cette appellation. Nous ne pouvons mieux faire que de reprendre les propres termes de Pobeguin [44] à qui semble dû la première étude de ce corps : « Ce gel calcaire est probablement à rapprocher du gel de silice et doit être, comme ce dernier,

mination proprement dite se produit ultérieurement à partir de ces petits amas sous-critiques.

Ce processus s'est révélé très général à l'expérience. Si le milieu est relativement calme la phase « amorphe » peut être isolée très aisément, si le milieu est agité cette phase se trouve très dispersée dans la solution et elle n'est plus perceptible directement.

Nous avons émis l'hypothèse que cette phase amorphe se forme à partir des molécules libres de la solution. On peut calculer (**) que, pour les plus fortes sursaturations, la concentration en molécules libres dans la solution est du même ordre de grandeur que la concentration en CO_3^{--}. Il est donc possible étant donnée la disproportion entre ions CO_3^{--} et Ca^{++} en solution que la probabilité de rencontre d'un nombre d'ions suffisant pour conduire à l'apparition d'un germe classique soit plus faible que la probabilité d'association de plusieurs molécules libres pour « nourrir » le dépôt amorphe. Si, dans ce dernier processus, l'étape de formation de CO_3Me° est la plus lente, la cinétique de précipitation de la phase amorphe et les évolutions vers des états cristallins qui en découlent, seront donc sous son contrôle.

Nous avons essayé de poser une équation de décomposition en partant de cette hypothèse.

Nous trouverons dans la suite de cette étude les faits expérimentaux qui la justifient mais, pour des raisons de clarté d'exposition, il nous semble préférable de développer dès à présent ce calcul.

Sur ces bases, la loi de précipitation est alors à rechercher dans une équation du type :

$$-\frac{d[Ca^{++}]}{dt} = C_3\,[CO_3^{--}]\,[Ca^{++}] - C_4\,[CO_3Ca]$$

En effet, comme il s'agit de l'apparition de molécules libres la probabilité d'apparition est proportionnelle au produit des concentrations des 2 ions constituants.

---

un corps plus ou moins hydraté, la proportion d'eau pouvant n'être pas définie. Le calcaire « amorphe » n'est peut-être pas une variété distincte et indépendante, mais un état très divisé de la matière, ayant des propriétés différentes de celles des variétés cristallines, en raison même de l'extrême finesse des particules, dont la taille peut probablement varier et dépendre du mode de précipitation ; *ipso facto*, ces propriétés ne sont pas strictement définissables. Le mot amorphe a souvent été employé trop largement, pour des corps qui étaient en réalité à l'état cryptocristallin ; nous dirons que le calcaire amorphe est une substance qui précipite dans un état colloïdal, sans structure visible au microscope minéralogique, quel que soit son grossissement, isotrope et par conséquent non biréfringente ; surtout, une substance où aucune structure n'est décelée par l'examen aux rayons X (radiogrammes de Bebye-Scherrer). Le terme signifie d'ailleurs une limite beaucoup plus qu'un état ».

Ajoutons que si nous avons pu vérifier maintes fois, sur de tels dépôts, l'absence de biréfringence, il ne nous a pas été possible d'en obtenir par notre dispositif expérimental, une quantité suffisante pour faire un spectre de diffraction X.

(**) La seule valeur de K_5 disponible dans la littérature a été donnée pour 22°C. Ce n'est donc qu'une approximation.

Si l'on suppose que le précipité amorphe joue le rôle d'un corps de fond en excès, on peut admettre que $[CO_3Ca]$ est sensiblement constant et on peut donc poser :

$$C_4\,[CO_3Ca] = K$$

$$\text{A l'équilibre} - \frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} = 0 \simeq C_3\,\frac{\pi}{f_{Ca^{++}}\ f_{CO_3^{--}}} - K$$

$$\text{d'ou } K = \frac{C_3\,\pi}{f_{Ca^{++}}\ f_{CO_3^{--}}} = C_3\beta$$

$$\text{et} - \frac{d[Ca^{++}]}{dt} = C_3\,\{\,[CO_3^{--}]\,[Ca^{++}] - \beta\,\}$$

réaction du deuxième ordre.

En raison de l'extrême rapidité des réactions d'ionisation entre CO_3^{--} et CO_3H^- on peut admettre que :

$$[CO_3^{--}] = [CO^3H^-]\,\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}\ 10^{pH\ K_2}$$

de plus, à pH $\ll$ 8,3 on a $[CO_3H^-] \simeq 2\,[Ca^{++}]$

$$\text{d'où} - \frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} \simeq C_3\,\alpha\,[Ca^{++}]^2 - C_3\,\beta$$

$$\text{en posant } \alpha = 2\,\frac{f_{CO_3H^-}}{f_{CO_3^{--}}}\ 10^{pH-K_2}$$

que l'on peut ramener à la forme

$$\frac{d\,[Ca^{++}]}{[Ca^{++}]^2 - \rho^2} = -\,C_3\,\alpha\,dt$$

$$\text{en posant } \rho = \frac{\beta}{\alpha}$$

Si le pH demeure sensiblement constant et en négligeant les petites variations de force ionique il est possible d'intégrer cette équation et l'on obtient :

$$(29) \qquad 2\,\rho\alpha C_3\,t = \text{Log}\,\frac{[Ca^{++}]_0 - \rho}{[Ca^{++}]_0 + \rho} + \text{Log}\,\frac{[Ca^{++}] + \rho}{[Ca^{++}] - \rho}$$

Nous nous proposons de vérifier la validité de ces expressions dans le paragraphe suivant pour certains types de précipitations.

Il convient de remarquer aussi que la disproportion entre cations et ions CO_3^{--} dans la solution peut jouer un rôle dans l'apparition d'authentiques gels de carbonate au cours de précipitations très rapides.

En effet, la formation subite d'un grand nombre de germes peut amener un épuisement passager des ions CO_3^{--}. Dans ces conditions les micro-édifices cristallins en formation combleront tous leurs sites extérieurs disponibles en cations et seulement une partie des sites CO_3^{--} d'où un déséquilibre électrique du germe qui devient une micelle changée +. De telles formations colloïdales de CO_3Ca ont été signalées et étudiées, par exemple par Black et Christman [72].

Mais les questions de vitesses de précipitation ne sont pas les seuls problèmes qui se posent à propos de la troisième chaîne. Dans

TABLEAU 61.

	Calcite	Aragonite	Vatérite	Hexahydrate
Système et groupe cristallin	Rhomboédrique $A_3 \frac{3A'2}{3M'} C$	Orthorhombique $\frac{A_2}{M} \frac{A_2'}{M'} \frac{A_2''}{M''} C$	Hexagonal $\frac{A_6}{M} \frac{{}_3A_2'}{3M'} \frac{{}_3A_2''}{3M''} C$	Monoclinique $\frac{A_2}{M} C$
Paramètres de la maille a α	6,36 Å 46°6'	4,94 Å	4,12 Å	
b β	(*)	7,94 Å		
c γ		5,72 Å	8,556 Å	
Densité	2,715	2,94	2,51 (2,54)	
Indices principaux n_p	1,486	1,530	1,550	1,460
n_m		1,681		1,535
n_g	1,658	1,685	1,650	1,545
Birefring. maxi.	0,172	0,155	0,100	0,085
Position des indices principaux		n_g parallèle à b n_m parallèle à a n_p parallèle à c		
Axes optiques	Uniaxe négatif	Biaxe négatif 2 V = 18°	Uniaxe positif	Biaxe négatif 2 V = 38°
Facies principaux	Sphérolithes +. Rhomboèdres. Rhomboèdres très allongés (Lublinite des Montmilchs).	Aiguilles allongées selon (110) à extinction parallèle à l'allongement. n_p selon la direction d'allongement. Macle pseudo-hexagonale.	Sphérolithes + ou —. Lentilles (Bipyramide Hexagonale surbaissée). Groupements en corbeilles ou en fleurs. Etoiles à 6 branches.	Tablettes aplaties selon le plan $n_g - n_m$.

(*) Cette longueur de 6,36 Å représente la longueur A_{rh} du rhomboèdre primitif et non la longueur de l'axe a habituel.

le cas particulier du CO_3Ca des complications apparaissent aussi du fait du polymorphisme de ce sel. A côté des problèmes de germination et de croissance des cristaux, prend place le problème de la détermination de la variété allotropique qui apparaît. L'expérience montre que dans des conditions apparemment voisines la calcite, l'aragonite et souvent même la vatérite peuvent précipiter. Nous ferons dans le chapitre suivant une revue de l'abondante littérature qui a été consacrée à ce sujet. Remarquons simplement ici, avec Curl [45], que l'aragonite étant plus soluble que la calcite, les solutions sursaturées par rapport à l'aragonite le sont *à fortiori* par rapport à la calcite et que l'inhibition de la croissance de la calcite est une condition nécessaire à la précipitation de l'aragonite. Ce raisonnement peut évidemment être étendu au cas de la vatérite. L'explication est donc à rechercher au niveau des phénomènes de germination.

Nous avons réuni dans le tableau 61 les principales caractéristiques cristallographiques des 4 variétés principales du carbonate de calcium.

Les données qu'il renferme sont suffisantes pour déterminer très rapidement les cristaux de CO_3Ca par examen au microscope polarisant lorsqu'on travaille sur des solutions pures. Dans tout notre travail expérimental nous nous sommes appuyés sur ce tableau et sur les indications contenues dans l'excellente mise au point de Pobeguin [44]. Dans les cas douteux seulement, nous avons fait appel aux rayons X (*).

b) Etude expérimentale de la troisième chaîne.

Pour isoler expérimentalement la troisième chaîne il est nécessaire de se placer dans des conditions opératoires garantissant des réponses très rapides pour les deux premières.

On est donc conduit à travailler à pH suffisamment bas, inférieur à 8,5 dans la mesure du possible, pour avoir une bonne réponse de la deuxième chaîne et avec une configuration du système donnant une grande vitesse d'échange du CO_2 entre les phases liquide et gazeuse.

Nous n'avons envisagé dans ce mémoire que le cas d'un dépôt de carbonate de calcium. Tous les essais ont été faits à 10°C.

Nous avons utilisé un barbotage violent d'un mélange air-CO_2 à travers le système, faisant chuter très rapidement la pression partielle de CO_2 en équilibre avec la phase liquide. Nous avons pû vérifier après coup par le calcul qu'ainsi l'évolution de la première chaîne était effectivement la plus rapide dans la plupart des cas. Il y a cependant eu des exceptions, que nous verrons dans le cours de l'exposé des résultats, exceptions qui ont eu l'utilité de permettre la

(*) Ces déterminations ont été faites au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

vérification des calculs qui ont été faits à propos de la deuxième chaîne.

Nous avons étudié la vitesse de dépôt et la forme allotropique sous laquelle il se produit. Ce travail n'avait jamais été fait dans cet esprit. De nombreux auteurs [30, 32, 36, 37, 38, 44, 49, 52] ont étudié les conditions d'apparition des diverses variétés cristallines mais dans des milieux réactionnels qui sont fort éloignés du système CO_2-H_2O-carbonate.

Dans ces travaux, la précipitation est généralement obtenue par double décomposition d'un carbonate alcalin par un sel soluble de calcium, en solutions concentrées (jusqu'à 2 N) et pour des températures toujours supérieures (20 à 100°C) à celle que nous considérons ici.

Il sera intéressant de faire appel à ces travaux pour étayer nos conclusions mais ils ne constituent pas à proprement parler une étude du système qui retient notre attention et ils ne permettent pas *à priori* de tirer de conclusions valables sur les problèmes de cristallogenèse des formations carbonatées.

Après avoir remarqué que les travaux qui ont traité de la cristallographie du CO_3Ca ont généralement négligé l'aspect cinétique des réactions, de même que les études cinétiques négligeaient l'aspect cristallographique, il était intéressant de tenter une synthèse de ces deux aspects du problème.

Moyens expérimentaux.

Nous sommes partis de solutions de carbonate de calcium préparées dans un flacon de PVC* par action d'un courant de CO_2 pur sur un mélange eau-CO_3Ca RP. Après un temps de contact suffisant le contenu du flacon était filtré sur verre fritté et la solution ainsi préparée était soumise à un nouveau barbotage de CO_2 pur dans le but de dissoudre les germes cristallins qui auraient pu passer à travers le filtre.

La solution enrichie de CO_2 pouvait alors être placée dans la chambre de réaction et y demeurer jusqu'à ce que la température de 10°C soit atteinte.

Cette chambre de réaction était constituée par un cylindre de PVC immergé dans un thermostat de 20 litres réglé à 10 ± 0,05°C, sa capacité utile était de 100 cm^3. Le couvercle supérieur était percé pour recevoir une électrode combinée EA 121 T de Metrohm pour mesure du pH et une électrode CM 01 de Tacussel pour mesure de la résistivité. Une troisième ouverture permettait le passage d'une baguette de PVC sur laquelle une lamelle couvre-objet de microscope était maintenue par un petit anneau de caoutchouc. Les cristaux formés au moment de la précipitation adhéraient sur cette lamelle qui, changée de temps en temps, permettait d'identifier la nature cristallographique du précipité par examen au microscope polarisant. Cette troisième ouverture permettait aussi l'introduction d'une pipette (1 cc au 1/100 cc) et le dosage du calcium résiduel par les complexons (microburette Metrohm au 1/100 cc et solution

(*) Chlorure de polyvinyle — Marque Lucoflex.

N/200), sur un prélèvement de 1 cc. Les conditions et la précision de ce dosage étaient les mêmes que celles décrites à propos de l'étude des équilibres.

Le mélange air-CO_2 était réalisé dans une bouteille de 7 m^3 selon la technique décrite plus haut. La pression partielle de CO_2 était contrôlée et ajustée avec le CO_2-mètre à barbotage précédemment décrit. Après passage dans un débit-mètre le gaz était humidifié et conditionné en température en A (c.f. figure 62) puis il passait dans un piège à eau B évitant les entraînements de goutelettes et le mélange était alors admis à la partie inférieure de la cuve de réaction C par une multitude de petits trous assurant sa dispersion dans la masse liquide.

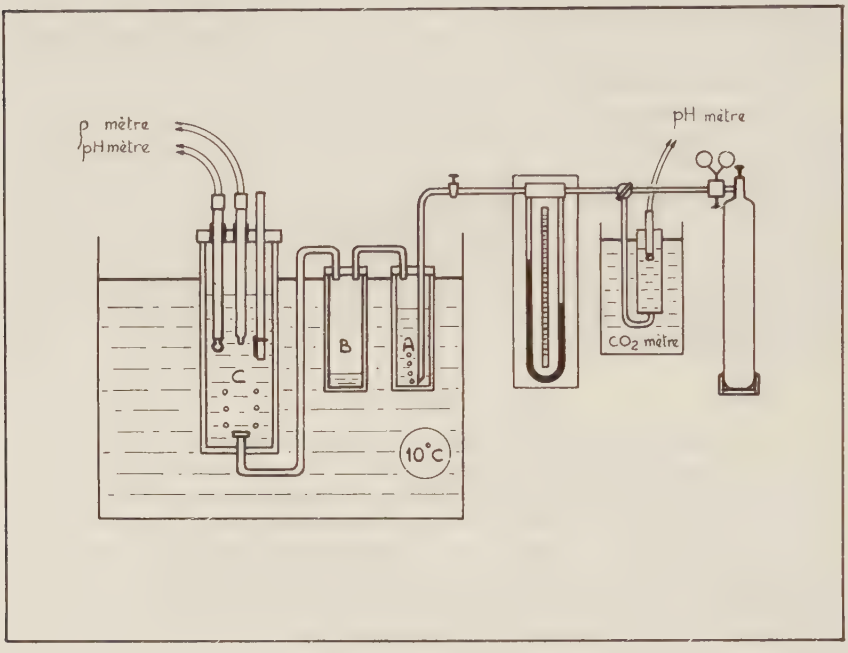


Fig. 62

Après stabilisation de la température de la solution introduite en C le titre en calcium était vérifié et l'expérience pouvait commencer. A partir du moment d'admission du mélange gazeux pris comme temps initial il était procédé périodiquement à la mesure des divers paramètres et au changement des lamelles.

Pour un débit de mélange gazeux suffisant le déplacement du CO_2 excédentaire de la solution était très rapide (première chaîne d'équilibre) et son départ était suivi avec beaucoup de précision au pHmètre. Avec le débit gazeux habituellement utilisé (4000 cm^3/mn) les courbes relevées montrent que ce départ, d'allure exponentielle, était réalisé à 90 % après des temps de l'ordre de 4 à 5 mn et qu'il était pratiquement total en 30 mn.

En fait, l'indication du pHmètre avant le début de la précipitation traduit non seulement la réponse de la première chaîne [variation de (CO_2)]

mais aussi la réponse de la deuxième [réajustement des teneurs en ions H^+, CO_3H^-, OH^- et CO_3^{--} consécutifs à la variation de (CO_2)] et aussi la réponse de l'électrode de verre. Ce dernier temps de réponse n'est pas négligeable avec une électrode à haute impédance. On peut donc ainsi vérifier les conditions cinétiques que nous nous sommes fixé initialement.

Résultats et discussions.

Nous nous sommes proposé d'explorer systématiquement toute la plage de sursaturation des solutions de bicarbonate de calcium compatible avec les conditions rencontrées dans les circulations naturelles.

Nous avons pu, dans une publication antérieure [87], fixer ces limites, pour les karsts ouest-européens, à la zone 3.10^{-4} à 10^{-1} atm. pour les pressions partielles de CO_2 et 50 à 500 mg/l pour les teneurs en CO_3Ca. Sur ces bases nous avons établi un programme de travail reproduit en figure 63. Nous avons reporté sur ce tableau les repères de tous les essais qui ont été réalisés. Les cases restées en blanc dans la partie droite de la figure correspondent à des évolutions trop

en mg/ℓ de $CaCO_3$

P_{CO_2} ↓ \ $[Ca^{++}]$ →	500	450	400	350	310	300	250	200	150	100	50
10^{-1}											
5.10^{-2}						NON SATURÉ					
$2,5.10^{-2}$											
10^{-2}		1									
5.10^{-3}											
$2,5.10^{-3}$		11 27 11bis	8 8bis	5 28 5bis 28bis	32 35 33 36 34 37						
$1,5.10^{-3}$	30	31	29								
10^{-3}		13	14	17 18 17bis							
5.10^{-4}			21	22		23					
en Atm. 3.10^{-4}	19	3 4 20	6	7		2 15	9 9bis	10	16 16bis	12	

Fig. 63

lentes pour que le montage décrit ici constitue une bonne méthode d'exploration. Cette portion du programme a donc été étudiée suivant une autre technique que nous examinerons par la suite.

Aux essais reportés en figure 63 ont été ajoutés d'autres expériences destinées à prolonger cette étude en dehors de cette plage sur quelques points particuliers, nous les mentionnerons lorsque l'exposé des résultats le demandera. Les repères bissés correspondent aux précipitations qui ont été amorcées par un ensemencement. Les résultats de ces essais sont résumés sur la figure 64. Dans ces condi-

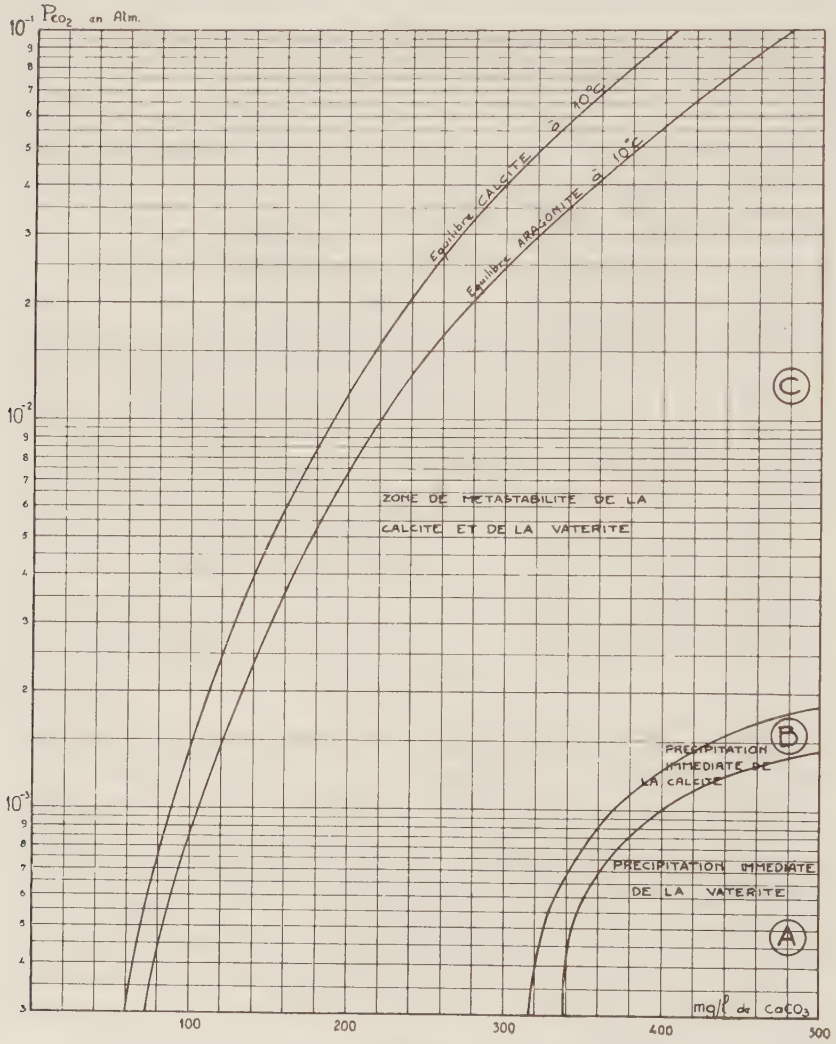


Fig. 64

tions opératoires la plage de sursaturation explorée peut être divisée en trois zones d'après la cinétique de précipitation et les variétés cristallines qui apparaissent :

1) En bas à droite, pour les plus fortes chutes de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse, une zone ou la précipitation s'amorce immédiatement et conduit à un dépot de vatérite (zone A).

2) Autour de cette zone s'étend une plage assez restreinte ou la précipitation s'amorce immédiatement mais conduit exclusivement à de la calcite (zone B).

3) Au-delà, et jusqu'à la courbe de saturation de la calcite, une zone où les sursaturations peuvent persister plus ou moins longtemps avant que la précipitation ne s'amorce et où le dépôt s'effectue toujours sous forme de calcite (zone C).

Dans ces conditions opératoires nous n'avons jamais obtenu d'aragonite. Nous allons étudier successivement chacune des 3 zones.

Etude de la zone A.

La figure 65 donne l'allure type des courbes d'évolution les plus complexes relevées pour les trois paramètres : ϱ, pH et $[Ca^{++}]$. En fait la majeure partie des essais conduits dans cette zone ont donné des courbes plus simples parce que l'une ou l'autre des phases d'évolution qu'elles traduisent se trouvait supprimée.

L'interprétation que nous proposons tout d'abord s'applique donc au cas le plus général qui inclut le passage momentané au contrôle de l'ensemble par la deuxième chaîne. Nous adapterons par la suite ce schéma à chacun des cas réels qui seront examinés, en même temps que nous rechercherons dans des calculs chiffrés la justification des hypothèses avancées.

Considérons la figure 65.

Au début la montée extrêmement rapide du pH (partie OP sur la courbe 65) traduit l'évasion du CO_2 dissous excédentaire (première chaîne) et le déplacement des équilibres ioniques qui en résulte et qui « suit » le départ du CO_2 sans inertie appréciable (deuxième chaîne) du fait que les pH sont encore bas. Cette évolution ionique se traduit sur la courbe des résistivités (ϱ) par une hausse selon une portion de courbe TU présentant un point d'inflection très caractéristique.

Le déplacement des équilibres ioniques amène la formation d'ions CO_3^{--} à partir des ions CO_3H^- ; très rapidement les produits de solubilité de la calcite et même de la vatérite se trouvent fortement dépassés et la précipitation s'amorce. Le temps de réponse des deux premières chaînes, que nous avons souhaité aussi court que possible, n'est cependant pas instantané et cela apparait clairement sur la courbe d'évolution de $[Ca^{++}]$ qui présente un petit palier XY correspondant à ce délai et dont la signification est de ce fait complètement différente de celle des paliers que nous rencontrerons dans la zone C.

Lorsque la précipitation s'amorce elle est immédiatement très rapide, comme la forte pente de la courbe en $[Ca^{++}]$ l'atteste. La brusque disparition d'un nombre important d'ions CO_3^{--} et Ca^{++} qui en résulte doit physiquement s'accompagner de la dismutation d'une quantité importante d'ions CO_3H^- selon le schéma général :

$$(n-1)H_2O + 2\,CO_3H^- \longrightarrow CO_3^{--} + CO_2, n\,H_2O$$

pour faire face à cette consommation d'ions CO_3^{--}. Il en résulte une libération importante de CO_2 hydraté dont la déshydratation n'est pas instantanée. L'évasion de ce CO_2 ne pouvant se faire qu'après sa déshydratation, il en résulte temporairement une saturation de la deuxième chaîne qui se traduit par une baisse de pH (partie PQ de la courbe). Durant cette période, les courbes en ρ et en $[Ca^{++}]$ ont leurs pentes les plus importantes.

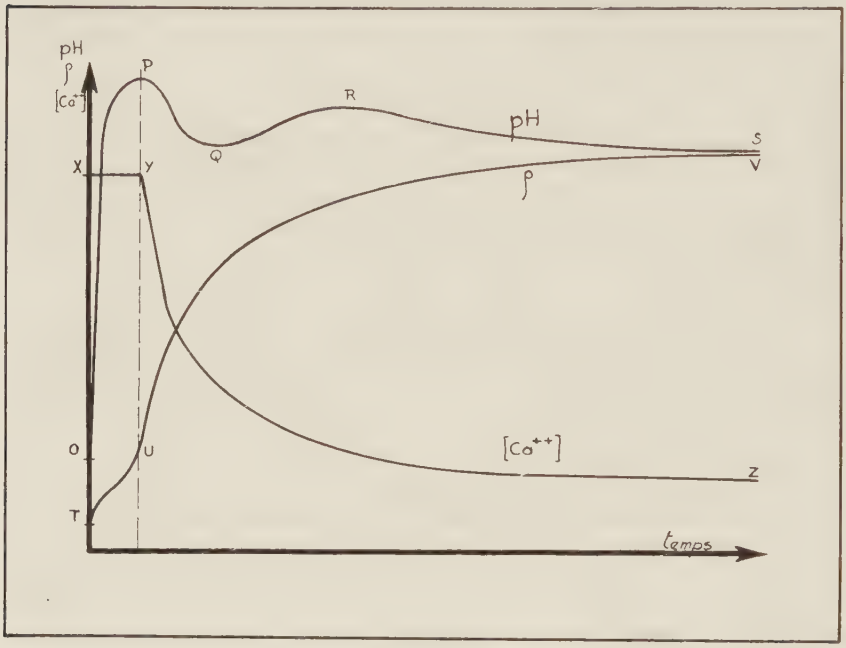


Fig. 65

Dans ce premier stade, la vitesse des deux premières chaînes n'est pas beaucoup plus grande que celle de la troisième. Heureusement, cette période est assez courte.

Assez rapidement la vitesse de précipitation diminue un peu, la déhydratation du CO_2,nH_2O commence à être importante alors que l'apport de dismutation faiblit, la tendance s'inverse et la première chaîne recommence à évacuer le CO_2 accumulé plus vite qu'il ne se reforme, le pH remonte alors (partie QR). Par la suite la vitesse de dépôt se ralentit beaucoup, le courant gazeux a tout le temps d'éva-

cuer le CO_2 de déhydratation du CO_2,nH_2O, les vitesses de réponse des deux premières chaînes sont à nouveau grandes devant la vitesse d'évolution de la troisième, une sorte de régime permanent s'établit et le pH baisse de nouveau à mesure que $[Ca^{++}]$ décroît, conformément à :

$$pH = K_1 + \log D + \log 2 + \log f_{CO_3H^-} + \log [Ca^{++}] - \log P_{CO_2}$$

Le calcul permet de préciser beaucoup le processus intime de l'évolution de cette série d'équilibres rompus et de vérifier ce que cette interprétation a d'hypothétique *à priori,* ce que nous allons faire maintenant sur des exemples précis. Le premier essai examiné se situera près de la limite de la zone A et, les suivants, de plus en plus à l'intérieur de cette zone.

Essai 22.

La figure 66 donne les trois courbes d'évolution relevées. On constate que la partie QR de la courbe pH = f(t) a disparu, on peut donc penser qu'à aucun moment les vitesses d'évolution des première et deuxième chaînes n'ont cessé d'être grandes devant la vitesse d'évolution de la troisième.

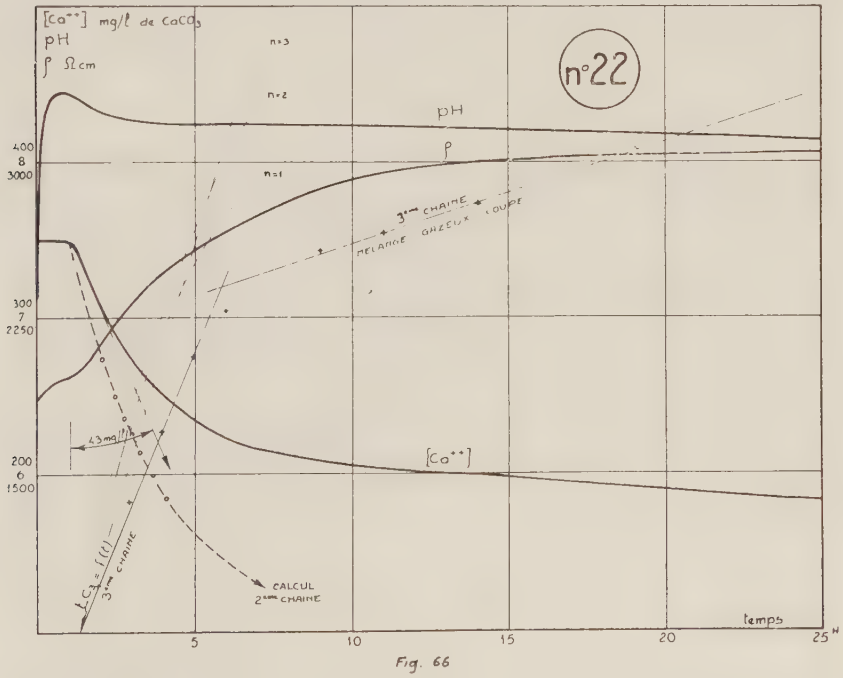


Fig. 66

Pour vérifier ce point de vue nous pouvons calculer ce qu'aurait du être l'évolution du système s'il avait été piloté par la deuxième chaîne, de façon à bien préciser les ordres de grandeur respectifs des diverses vitesses de réponses.

Pour cela reprenons l'expression de la vitesse de transformation établie à la page 110.

$$-\frac{d\,[FH]}{dt} = [FH].C_2$$

$$\text{avec } [FH] = [CO_2,nH_2O] + [CO_3H^-] + [CO_3^{--}]$$

L'évolution se faisant à pH voisin de 8,2 l'ion CO_3H^- est, et reste, très nettement prédominant devant les 2 autres formes (98 % du total environ) et on peut négliger les variations de $[CO_3^{--}]$ et de $[CO_2,nH_2O]$ devant celles de $[CO_3H^-]$. Il vient donc :

$$d\,[FH] \simeq d\,[CO_3H^-]$$

pour la même raison on peut admettre :

$$[CO_3H^-] \simeq 2\,[Ca^{++}]$$

La vitesse d'évolution globale du système, qui est la différence entre vitesse de formation et de disparition, s'écrit alors :

$$-2\,\frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} \simeq 2\,[Ca^{++}]C_2 - C_{co_2}\text{ Total }(CO_2)$$

La réaction est du premier ordre.

Le courant d'air maintenant (CO_2) constant et le pH variant peu C_{co_2} Total (CO_2) est sensiblement constant de même que C_2.

$$\text{Posons } \alpha = \frac{C_{co_2}\text{ Total }(CO_2)}{2}$$

$$\text{il vient } -\frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} = C_2\,[Ca^{++}] - \alpha$$

$$\text{soit après intégration : } C_2t = \text{Log}\,\frac{C_2[Ca^{++}]_o - \alpha}{C_2[Ca^{++}] - \alpha}$$

Sur cette base l'évolution du système aurait été représentée sur la figure 66 par la courbe en pointillés. Cette évolution aurait été plus rapide, ce qui confirme notre hypothèse de départ. Toutefois il faut remarquer que la différence des vitesses des réponses des deuxième et troisième chaînes n'est pas énorme. Il est donc normal de s'attendre à ce que pour des vitesses caractéristiques de la troisième chaîne encore croissantes un certain « tirage » de la deuxième chaîne se manifeste assez rapidement.

Pour chacun des essais dont il sera question ici nous avons confronté les résultats expérimentaux aux expressions empiriques ou théoriques examinés au paragraphe précédent. Pour cela, nous avons tout d'abord intégré l'expression.

$$-\frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} = K\left\{\,[Ca^{++}] - [Ca^{++}]_{eq}\,\right\}^n$$

pour plusieurs valeurs de n, ce qui conduit à :

$$\text{Log}\,\frac{[Ca^{++}]_o - [Ca^{++}]_{eq}}{[Ca^{++}] - [Ca^{++}]_{eq}} = Kt \qquad \text{pour } n = 1$$

$$\frac{1}{[Ca^{++}] - [Ca^{++}]_{eq}} - \frac{1}{[Ca^{++}]_o - [Ca^{++}]_{eq}} = Kt \qquad \text{pour } n = 2$$

$$\frac{1}{\left\{\,[Ca^{++}] - [Ca^{++}]_{eq}\,\right\}^2} - \frac{1}{\left\{[Ca^{++}]_o - [Ca^{++}]_{eq}\right\}^2} = 2Kt \qquad \text{pour } n = 3$$

Nous avons calculé le premier membre de chacune de ces expressions pour diverses valeurs de $[Ca^{++}]$ et nous l'avons reporté en fonction de t. Si l'une de ces valeurs de n vérifie la loi de dépôt, les points représentatifs correspondants doivent se trouver alignés suivant une droite.

Le cas n = 1 correspondrait physiquement à un contrôle du dépôt par un processus de diffusion, les cas n = 2 et n = 3 a un contrôle par réaction superficielle à l'interface solide-liquide avec formations intermédiaires éventuelles de molécules neutres ou d'associations ion + molécule neutre selon le schéma proposé par Doremus. Le cas n = 4 n'a aucune chance de se trouver vérifié ici puisqu'il s'agit d'un électrolyte dont les 2 ions ont même valence.

La difficulté créée par la nécessité, pour que K soit effectivement une constante, d'avoir une surface de croissance qui demeure à peu près constante, peut être éludée en première approximation car l'expérience a montré que pour un certain nombre d'autres sels tout se passait comme s'il en était ainsi [57].

Toutefois, la disparité mentionnée plus haut entre les nombres d'ions Ca^{++} et CO_3^{--} existant réellement en solution laisse peu d'espoir de voir se vérifier une précipitation sur les modèles de Doremus non modifiés, et ce calcul selon les valeurs 2 et 3 de n doit être considéré comme une précaution que nous avons voulu prendre.

Nous avons d'autre part appliqué l'expression (29) que nous avons établi à la page 142, car des observations expérimentales que nous exposerons dans les chapitres suivants nous incitent à penser que la formation d'une phase amorphe précède la précipitation proprement dite dans toute cette zone C.

Rappelons cette expression :

$$C_3 t = \frac{1}{2\varrho\alpha} \left\{ \text{Log} \frac{[Ca^{++}]_0 - \varrho}{[Ca^{++}]_0 + \varrho} + \text{Log} \frac{[Ca^{++}] + \varrho}{[Ca^{++}] - \varrho} \right\}$$

si on admet que ϱ et α sont constantes dans le temps. Cette approximation se trouve très sensiblement réalisée ici puisque le pH varie peu après le début de la précipitation comme le montre la figure 66.

Nous avons donc calculé le deuxième membre et nous l'avons reporté en fonction de t sur la figure 66.

Les valeurs numériques exactes étant sans importance pour ce calcul aussi bien que pour les précédents, puisqu'il s'agit seulement de voir comment s'alignent des points, nous avons adopté des échelles différentes permettant d'utiliser dans tous les cas toute la surface du diagramme, échelles que nous n'avons pas reportées sur la figure pour ne pas la surcharger.

L'ensemble de ces résultats est visible sur la figure 66. Le barbotage gazeux ayant été coupé 7 H environ après le début de la précipitation, les calculs pour n = 1 à 3 ont été faits seulement pour la durée du barbotage.

Les points s'alignent correctement sur une droite pour n = 3 et pour le calcul fait d'après l'expression (29).

Le cas n = 3 semble relever d'une coïncidence favorisée par le fait que le calcul n'a porté que sur le début de la précipitation. Comme il ne se revérifiera plus par la suite pour les autres essais il semble sans intérêt immédiat.

Le Calcul de C_3t conduit à 2 droites, la rupture de pente correspondant à l'arrêt du barbotage gazeux. Cette vérification de (29) se retrouve dans tous les essais des zones A et B contrôlés par les 3 chaînes, comme nous le verrons par la suite.

On en déduit :

$C_3 = 2{,}1.10^3 \text{heure}^{-1}$ quand il y a barbotage du mélange gazeux
$C_3 = 0{,}3.10^3 \text{heure}^{-1}$ quand le système continue à évoluer sans barbotage.

Il semble logique de considérer que l'action du courant d'air dans cette partie de la précipitation est surtout sensible par l'agitation qu'il produit. Cette observation sera discutée à la fin de ce chapitre.

Ce premier essai se place sur la figure 64 en bordure de la zone A, nous allons examiner maintenant une série d'autres essais pour lesquels la sursaturation créée sera de plus en plus forte et dont les points figuratifs seront donc de plus en plus éloignés de la courbe frontière, à l'intérieur de la zone A.

Essai 20.

L'allure générale des courbes est la même (fig. 67). Le dépôt est cependant plus rapide. La pente à l'origine de la courbe en $[Ca^{++}] = f(t)$ est de 80 mg de $CO_3Ca/1/h$ contre 43 mg de $CO_3Ca/1/h$ dans l'essai 22.

Les divers calculs conduisent aux résultats reportés sur la figure 67. La seule série de points alignés correspond à C_3t. On en déduit $C_3 = 3{,}76.10^3 \text{heure}^{-1}$.

La remontée de pH (partie QR) s'amorce à peine.

On sent cependant que l'on entre dans la région où vitesse de la deuxième chaîne et vitesse de la troisième chaîne deviennent compétitives.

Le fait que la valeur de C_3 trouvée ici soit un peu différente de celle calculée dans l'essai 22 n'est pas très significatif étant donné les multiples effets catalytiques ou inhibiteurs qui peuvent se manifester sur ces précipitations comme nous le verrons par la suite.

D'autre part C_3 calculé en supposant le pH constant dépend évidemment de cette valeur numérique moyenne.

On peut suivre sur cet essai l'évolution cristallographique du précipité qui peut être considéré comme typique.

Les changements de plaques ont été indiqués sur la figure 67 (repères 1 à 5).

Le trajet suivi par le point figuratif du système sur le diagramme pression partielle de CO_2-$[Ca^{++}]$ peut être représenté avec une bonne approximation comme sur la figure 68. Le trajet DF est effectué pendant le départ très rapide du CO_2 et correspond à la partie OP de la courbe d'évolution du pH de la figure 65.

Bien que le système soit sursaturé par rapport à la calcite depuis le point E, aucune précipitation n'apparaît immédiatement et il faut atteindre la zone B pour qu'elle se produise.

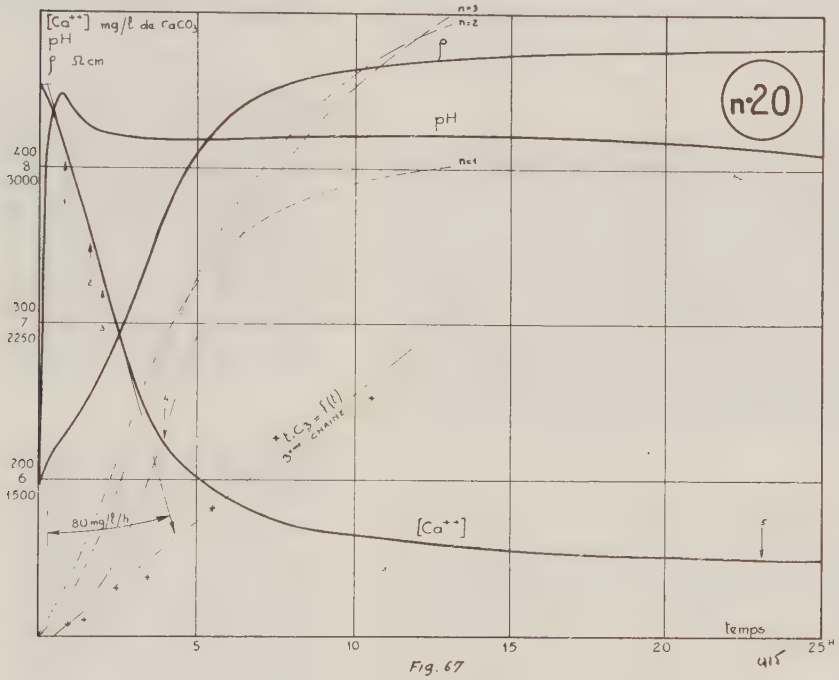


Fig. 67

A la traversée de cette zone (trajet FG) une abondante précipitation de calcite se produit comme en témoigne la plaque 1. (Photo 1 — planche 2). Les rhomboèdres sont très bien formés et déjà de belle taille. Ce dépôt se poursuit jusqu'en G ce qui correspond à peu près au point Q sur la figure 65.

L'examen de la plaque 2 montre qu'à partir de G la précipitation change totalement d'allure (Photo 2). La précipitation de calcite s'arrête et il apparaît des cristaux beaucoup plus petits, très abondants. Quelques rhomboèdres de calcite restants de la phase précédente donnent l'échelle sur cette photo. Ce nouveau précipité est presque cryptocristallin, mais on voit tout de même nettement sur les plus gros grains se dessiner la forme en lentilles caractéristique de la vatérite.

La taille de ces lentilles va d'ailleurs aller en croissant (photos 3 — Toute la série des photos 1 à 4 est prise avec le même grossissement).

Cette croissance est d'autant plus rapide que la température de précipitation est plus élevée. A 25°C par exemple on a presque immédiatement des grosses lentilles comme on n'en obtiendra à 10°C

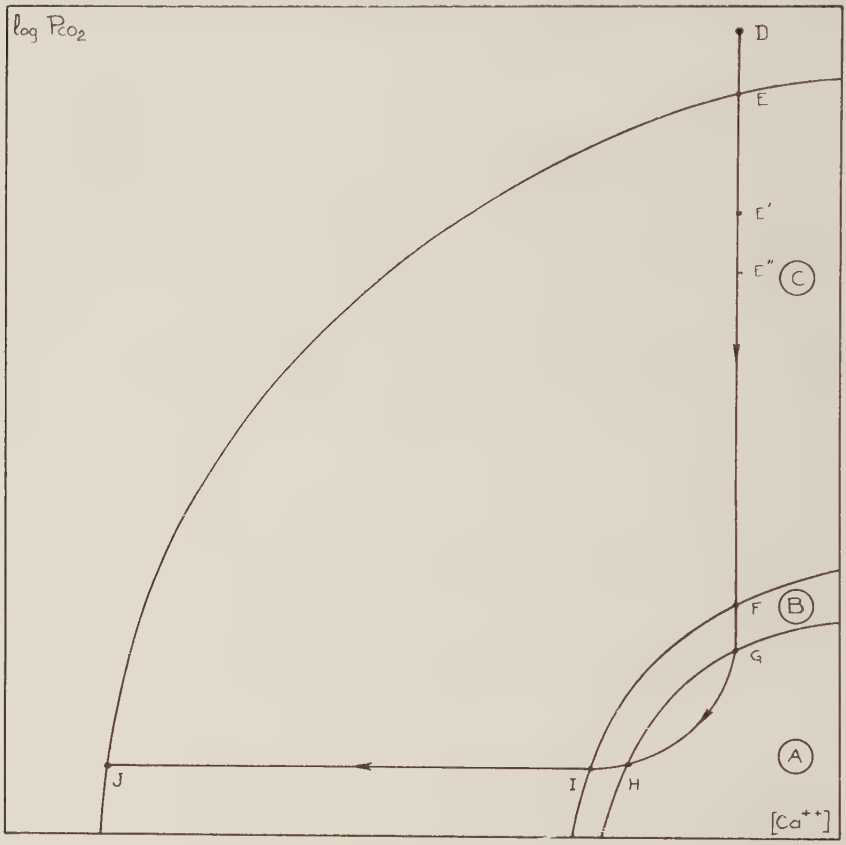
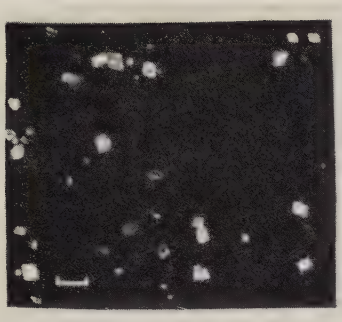


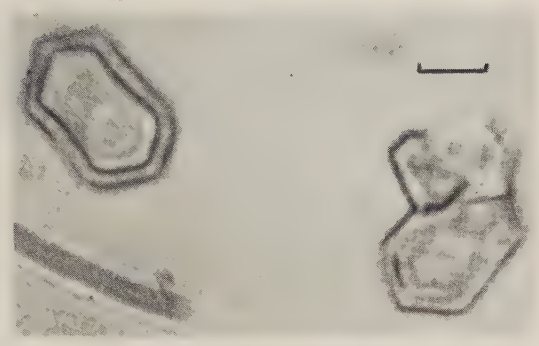
Fig. 68

qu'en fin de précipitation de la vatérite, sur la plaque 4 par exemple (photo 4). Après un certain temps apparaissent des formes en sphérolithes et en fleurs de la vatérite (photos 5 et 6) sans atteindre toutefois un développement bien important.

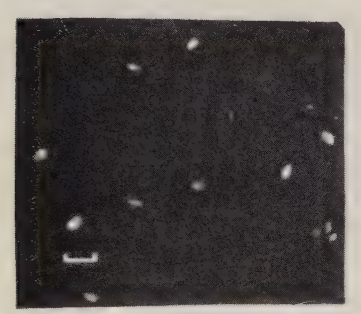
D'assez nombreux amas biréfringents, irrésolubles au microscope, s'y trouvent associés. Ces formes sont très semblables à celles que nous étudierons par la suite et qui semblent provenir d'un début



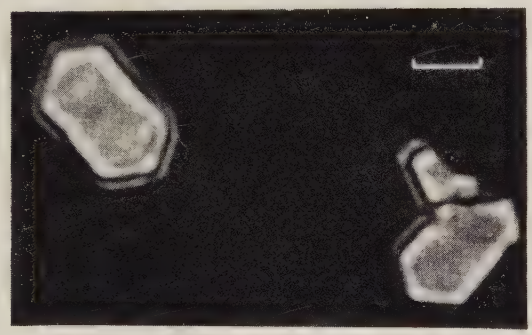
1



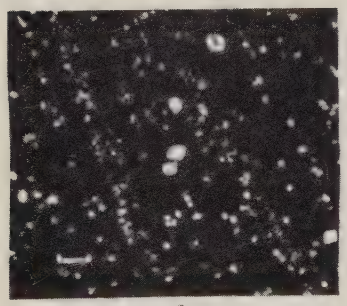
9



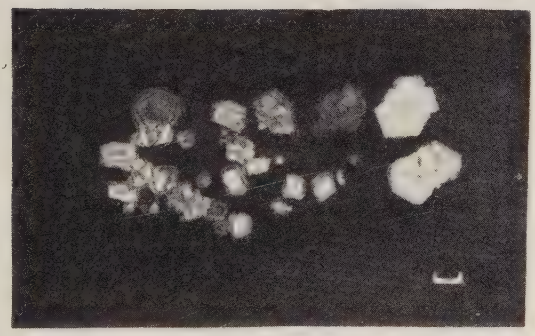
3



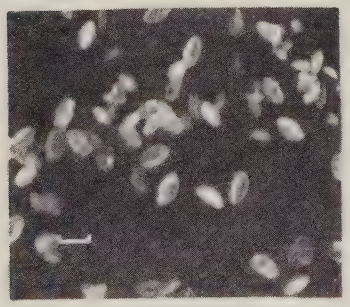
8



2

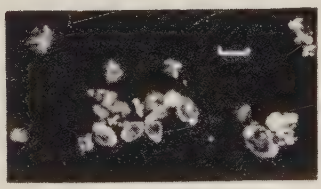


7



4

5



6

Entre repères 10 μ.

d'organisation cristalline se produisant à partir d'une précipitation de CO_3Ca amorphe. (photo 6 — planche 2).

La pression partielle de CO_2 imposée à la solution est alors atteinte et maintenue constante, la teneur en calcium de la solution diminuant le système amorce sur la courbe 68 un trajet HIJ parallèle à l'axe $[Ca^{++}]$ qui lui fait recouper la zone B.

La calcite réapparaît alors et continue à précipiter de plus en plus lentement après la traversée de la zone B du fait de la présence de nombreux germes cristallins. Ce précipité est constitué de rhomboèdres de même dimension que le précipité initial apparu en 1.

La partie IJ du trajet n'a jamais été parcourue entièrement car dans cette partie les précipitations deviennent fort lentes.

L'étude des plaques montre donc l'existence de 2 régimes de précipitation bien tranchés, conduisant à 2 variétés allotropiques distinctes.

Il est admis, bien que cela n'ait jamais été, à notre connaissance, vérifié directement par l'expérience, que les divers produits de solubilité se placent dans l'ordre : P.S. Calcite < P.S. Aragonite < P.S. Vaterite.

L'instabilité de la vatérite au contact de l'eau est, nous l'avons vu dans la première partie de ce mémoire, à l'origine de cette impossibilité de faire une mesure directe de son produit de solubilité. Le même cas se présente pour l'hexahydrate.

Ce classement, *à priori*, des produits de solubilité, proposé en particulier par De Keyser et Degueldre [38], s'appuie sur le fait que, d'une façon générale, la forme la moins stable est la plus soluble.

Quoi qu'il en soit, au moment où la précipitation de calcite s'amorce (point F), on peut affirmer que les produits de solubilité de la calcite et de l'aragonite, et de façon à peu près certaine aussi celui de la vatérite, sont très dépassés. Et par conséquent on peut affirmer que si la condition « produit de solubilité de l'aragonite dépassé » est évidemment nécessaire pour que cette variété apparaisse, elle n'est pas suffisante.

La loi très générale d'Ostwald qui voudrait que les cristallisations apparaissent dans l'ordre de leurs solubilités décroissantes semble donc insuffisante pour rendre compte de ce qui se passe ici.

Nous l'avons déjà dit, jamais l'aragonite ne s'est manifestée au cours des précipitations ainsi obtenues. Sa rareté relative dans les formations carbonatées naturelles conduit à penser que ses conditions d'apparition sont plus complexes que le simple dépassement de son produit de solubilité.

Si l'on remarque que ces précipitations ont été rapides de par les conditions dans lesquelles elles étaient produites, beaucoup plus rapides que ce que l'on peut admettre pour les précipitations naturelles, on peut se demander s'il n'y a pas une condition cinétique qui intervient aussi. L'aragonite étant en somme une variété deman-

dant des conditions de dépôt plus lentes que les autres. Ce raisonnement nous a conduit à mener une série d'essais dans ce sens dont les résultats seront examinés par la suite.

Essai 19.

Plus on pénètre à l'intérieur de la zone A, c'est-à-dire plus la différence entre pression partielle de CO_2 équilibrante fictive de départ et pression partielle de CO_2 dans le mélange gazeux est grande et plus la vitesse de précipitation initiale est grande. On pouvait donc s'attendre à ce qu'à un certain moment elle devienne supérieure à la vitesse de réponse de la deuxième chaîne, l'évolution globale du système étant alors fixée par cette deuxième chaîne et non plus par la troisième. C'est ce qui se trouve réalisé avec l'essai 19.

La figure 69 montre les courbes d'évolution. La remontée QR de la courbe pH = f(t) s'accuse nettement.

Nous avons calculé et reporté sur la figure 69 la courbe d'évolution en supposant que la deuxième chaîne soit la plus lente puis les valeurs C_3t en supposant que ce soit la troisième chaîne la plus lente.

On constate que les points C_3t ne s'alignent plus selon une droite alors que la courbe réelle d'évolution se confond pratiquement sur toute sa partie à grande pente avec la courbe calculée en supposant le contrôle du système par la deuxième chaîne.

Ce contrôle repasse à la troisième chaîne quand, la vitesse d'évolution baissant, elle redevient nettement la plus lente.

Du point de vue minéralogique, après une précipitation initiale de calcite en rhomboèdres, la vatérite apparait en lentilles extrêmement petites entre les prélèvements 3 et 4.

Essai 26.

Nous avons cherché à obtenir des vitesses initiales de précipitation encore plus grandes. Pour cela nous avons opéré sur une solution de teneur initiale 950 mg/l de CO_3Ca traité pour un mélange gazeux de pression partielle de $CO_2 = 3.10^{-4}$ atmosphères.

Les courbes relevées figurent sur la figure 70. La remontée QR du pH devient alors trop importante pour que les calculs selon [29] soient encore valables. L'apparition de vatérite en lentille se localise aussi dans la partie inférieure de l'arc de courbe plongeant (2 à 4).

Autres essais.

Pour obtenir des précipitations rapides à pH plus élevé nous avons procédé à quelques essais en présence de CO_3Mg.

La teneur en Mg était très inférieure à la limite de solubilité, de façon que sa précipitation sous forme de CO_3Mg soit impossible. Par contre sa présence en tant qu'homoïonique diminuait encore la solubilité du CO_3Ca présent. Nous avons conservé un rapport Mg/Ca voisin de I dans tous ces essais. C'est le rapport que l'on rencontre

dans certaines eaux naturelles, à Moulis en particulier [88]. Il était ainsi possible de conserver une teneur en cations plus élevée au cours de l'expérience, ce qui, à pression partielle de CO_2 identique, permettait d'obtenir un pH plus élevé.

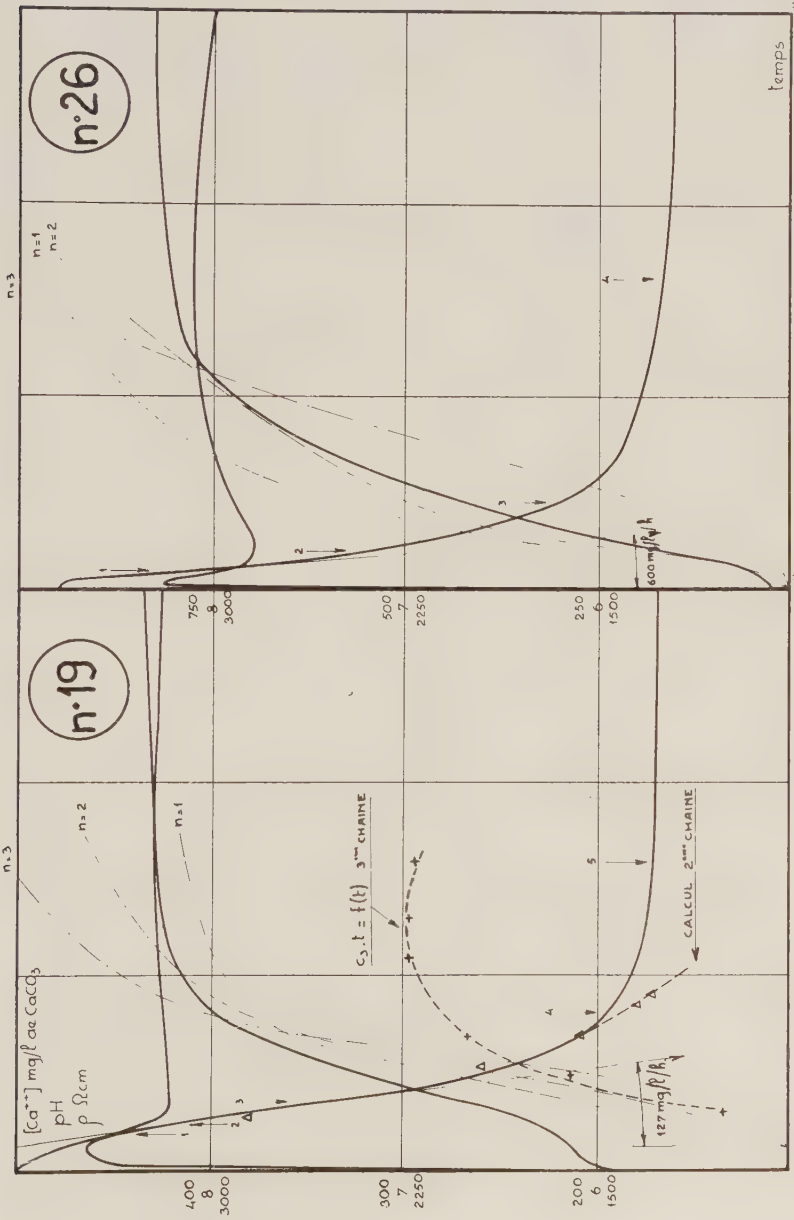


Fig 69

Fig 70

Les courbes 71 résument les observations recueillies dans un cas type pour lequel on avait :

— teneurs initiales : $[Ca^{++}] = 8{,}8.10^{-3}$ soit 880 mg/l de CO_3Ca. $[Mg^{++}] = 7.10^{-3}$ soit 588 mg/l de CO_3Mg.

— pression partielle de CO_2 de barbotage : 3.10^{-4} atmosphères.

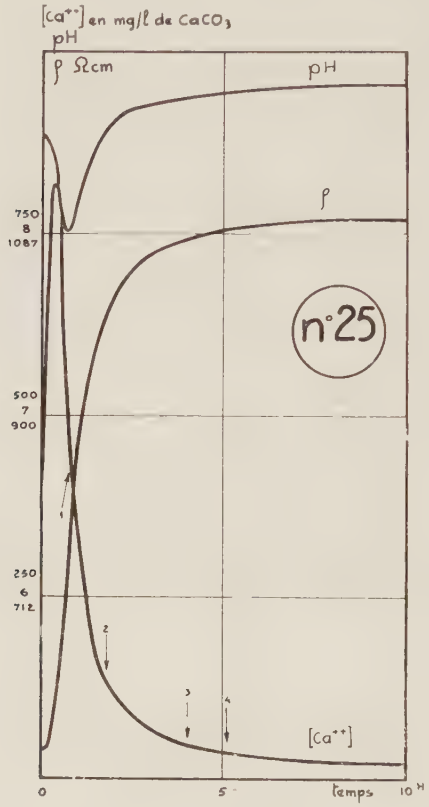


Fig. 71

Le calcium et le magnésium étaient titrés tout au long de l'essai. On a pu ainsi vérifier que $[Mg^{++}]$ restait sensiblement constant à la précision du dosage prés.

Les fluctations de pH (partie PQR) sont ici très fortes (c. f. essai 25, figure 71). Le calcul selon (29) n'est évidemment plus valable et l'intérêt de ces essais est surtout d'ordre minéralogique.

En effet, bien que leur point figuratif se situe très nettement à l'intérieur de la zone A, ces solutions ne donnent lieu à aucun dépôt de vatérite en lentille. Il apparait, par contre, associées à une abondante calcite, des cristallisations de forme générale hexagonale qui ne s'étaient jamais manifestées avec les solutions pures de CO_3Ca (photos 8 et 9 — planche 2).

Ces cristallisations, qui ne semblent pas avoir été décrites jusqu'à ce jour, sont presque toujours allongées dans une direction privilégiée parallèle à deux des faces opposées de l'hexagone. Les cristaux s'éteignent parallèlement à cette direction d'allongement. Les dimensions les plus courantes se situent aux alentours de 10 μ pour la largeur, de 20 μ pour la longueur. Une sorte de surépaisseur semble en souligner le contour et une forme en sablier, dont les teintes de polarisation tranchent violemment sur la couleur du reste du cristal, occupe la partie centrale.

Les angles formés par les côtés de la forme hexagonale enveloppe sont égaux 2 à 2 (angles opposés) mais leur valeur numérique diffère sensiblement de 120°. Ces valeurs numériques peuvent varier d'un cristal à l'autre ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'angles apparents correspondant à la projection sur le plan horizontal des arêtes limites et non d'angles réels entre faces verticales (*).

Nous n'avons pas réussi à préparer une quantité de ces cristaux à l'état pur suffisante pour permettre de faire un spectre de diffraction X. Les poudres que nous avons soumises aux rayons X étaient un mélange de cette forme avec de la calcite ou de l'aragonite.

Dans ces mélanges, les cristaux hexagonaux ont pu être identifiés comme étant de la calcite.

Toutefois, Mlle Pobeguin a reconnu dans les spectres de ces poudres, outre les raies de la calcite et de l'aragonite, la présence de 4 raies supplémentaires qui ne semblent pas appartenir à des carbonates connus. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge comportent entre 1 et 6 μ des bandes qui manifestent la présence d'un hydrocarbonate dont les molécules d'eau (ou les OH) semblent très liés. Il semble, donc qu'il y ait dans le précipité un autre type de cristaux, échappant à l'examen microscopique, associé au faciès hexagonal.

Les courbes de perte d'eau relevées à la thermobalance ont révélé que le corps contiendrait environ 20 % d'eau (Mlle Pobeguin et Mlle Caillère). Il pourrait s'agir d'un hydrocarbonate double de calcium et magnésium encore inconnu mais, des travaux complémentaires seront encore nécessaires, avant de se prononcer définitivement.

Nous avons obtenu la calcite à faciès hexagonal dans d'autres circonstances qui seront examinées au chapitre 4.

Etude de la zone B.

Cette zone très peu étendue est une zone de transition aux contours un peu flous.

(*) Nous remercions vivement Mademoiselle Pobeguin, Maître de recherches au C.N.R.S. (Laboratoire de Physique Appliquée du Museum) et Monsieur le Professeur Melon, Directeur de l'Institut de Minéralogie de l'Université de Liège qui ont bien voulu examiner ces cristaux et nous faire bénéficier de leurs précieuses observations.

D'une part on assiste dans cette région à la disparition quasi totale de la vatérite, d'autre part des paliers caractérisant une période d'induction dans la précipitation du CO_3Ca font leur apparition sans toutefois qu'ils soient encore très francs.

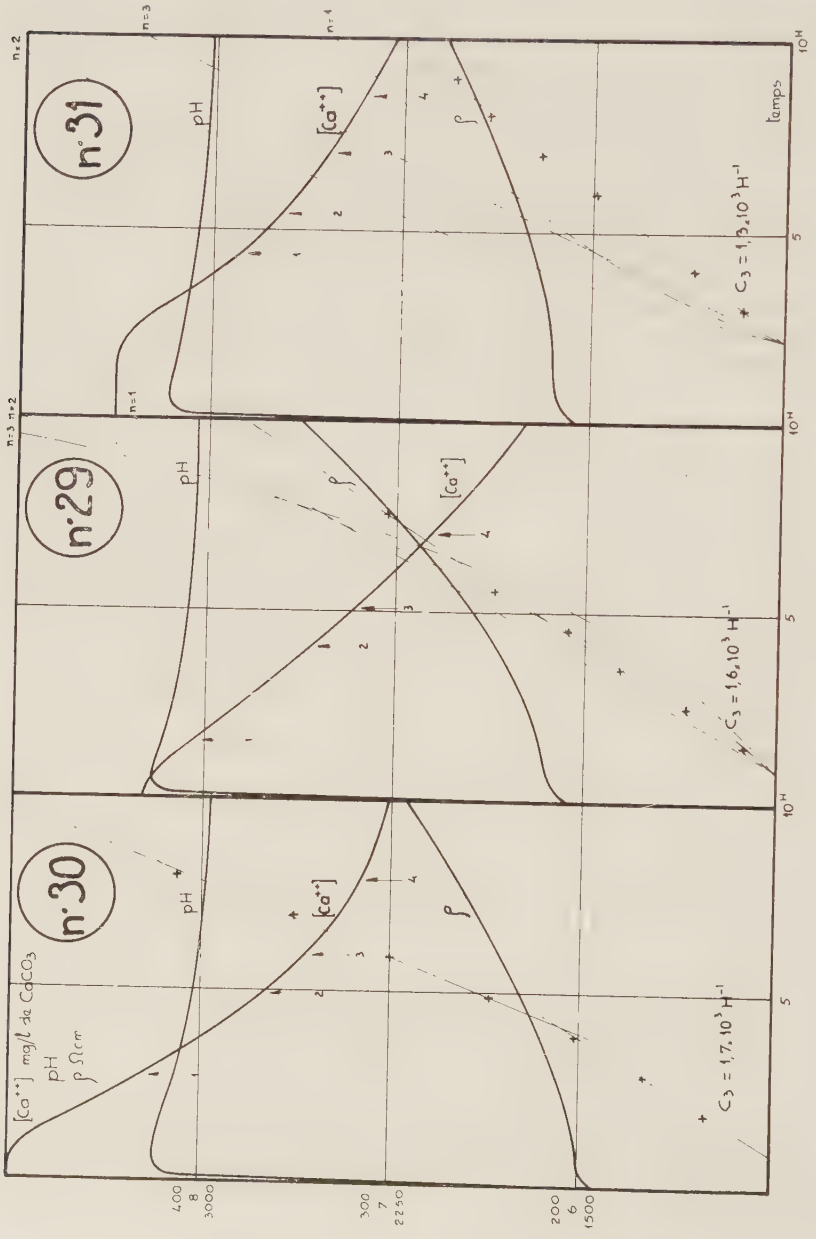


Fig. 72

Dans cette zone aussi, la courbe d'évolution du pH ne présente plus qu'un seul maximum et l'on peut considérer qu'à aucun moment la vitesse de réponse de la deuxième chaîne ne cesse d'être grande devant la vitesse de réponse de la troisième.

Nous avons réuni sur les figures 72 et 73 les courbes relevées pour 4 de ces essais.

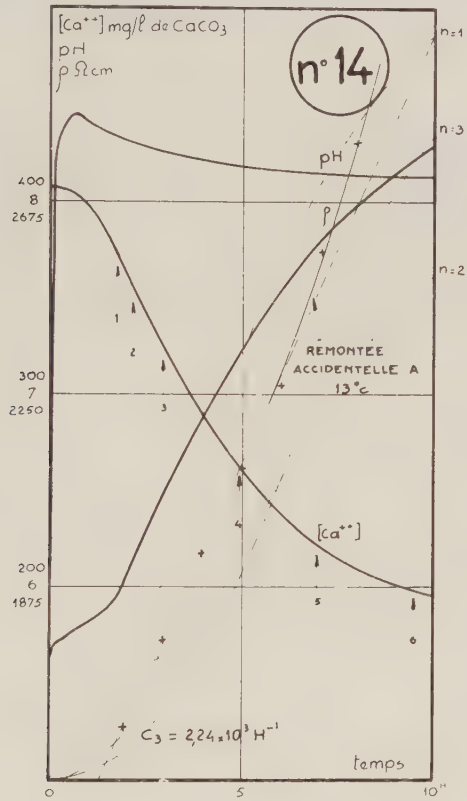


Fig. 73

Les calculs faits avec n = 1, 2 et 3 conduisent aux alignements de points représentatifs reportés sur ces figures. La comparaison avec les valeurs de C_3t montre que les précipitations dans cette zone sont encore contrôlées par une loi du type (29).

Notons quelques particularités :

— l'essai n° 14, avec sa montée accidentelle à 13°C par suite d'une panne de thermostat, montre que C_3 augmente quand la température augmente ;

— l'essai n° 30 traduit l'effet d'un changement de débit du barbotage gazeux sur l'allure de précipitation.

Pour un débit gazeux de 4 l/mn, les valeurs de C_3 s'échelonnent entre $1{,}3.10^3$ et $2{,}24.10^3$ heure^{-1} soit un peu moins que dans les précipitations de la zone A. Il n'est cependant pas possible d'en tirer des conclusions immédiates car C_3 est, comme nous l'avons vu, fonction du pH moyen de précipitation, or les précipitations de la zone B se font à pH inférieurs à ceux des précipitations de la zone A.

Du point de vue cristallographique, la calcite qui apparait est en rhomboèdres très bien formés, de petites tailles et abondants.

Etude de la zone C.

La caractéristique essentielle de cette zone est l'apparition de périodes d'induction, de plus en plus longues à mesure que la chute de pression partielle de CO_2 équilibrante diminue, avant que la précipitation ne s'amorce.

Ici se trouvent donc réalisées les conditions idéales pour l'étude séparée de la troisième chaîne, telles que nous avons cherché à les créer. La figure 74 montre l'allure type des variations dans le temps des 3 paramètres enregistrés.

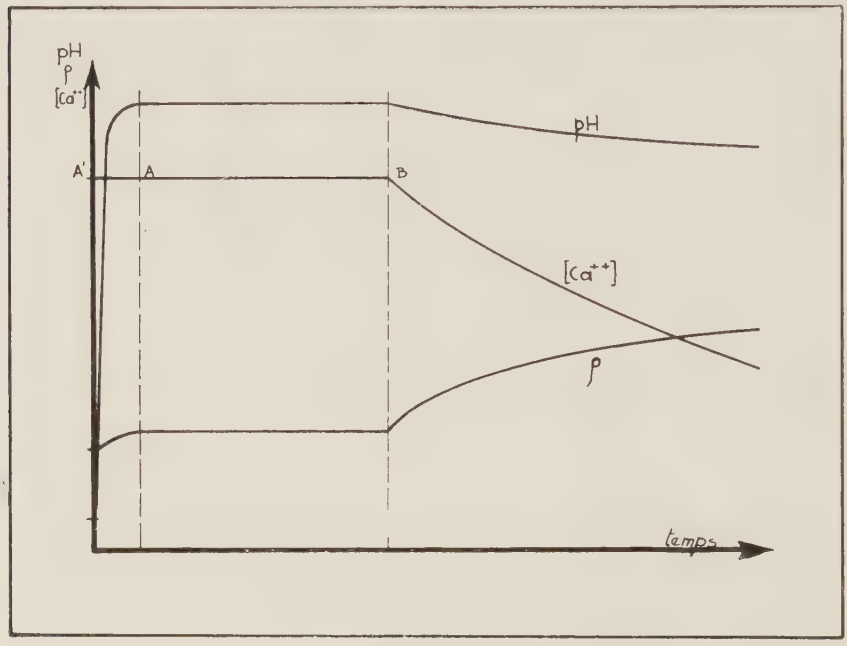


Fig. 74

Le départ du CO_2 est très rapide et le réajustement de la deuxième chaîne se fait sensiblement dans les conditions étudiées au chapitre précédent. La courbe d'évolution du pH traduit la réponse de ces deux premières chaînes et la réponse de l'électrode de verre. Pour

les débits de mélange gazeux utilisés, cette première phase, qui correspond au départ du CO_2 en excès et au réajustement des équilibres chimiques, est terminée au bout de 45 minutes environ. Après quoi le système subsiste en équilibre métastable et toute nouvelle évolution est sous la seule dépendance de la troisième chaîne d'équilibre.

La longueur du palier d'induction relevé alors traduit donc la durée moyenne de germination du précipité. La précipitation obtenue à l'issue de ce palier nous a toujours conduit à de la calcite.

Etude du palier AB.

A la suite de Gapon, Stumper [15] semble être l'un des premiers à avoir signalé et étudié ce palier. Le travail théorique qu'il lui a consacré ne semble pas devoir être retenu car il repose sur une analyse très incomplète et erronée des processus ioniques en jeux. D'ailleurs, de l'aveu même de l'auteur, il n'a jamais été possible de trouver des constantes de vitesse qui demeurent effectivement constantes au cours d'une même expérience sur la base de ces équations.

Il y a toutefois dans ses travaux un important matériel expérimental des plus intéressants. Nous avons retrouvé ses résultats dans nos propres expériences et nous lui ferons quelques emprunts dans ce qui va suivre pour élargir un peu notre champ d'investigation.

La longueur du palier AB est sous la dépendance d'un certain nombre de paramètres :

1) La température, lorsqu'elle s'élève, diminue la durée du palier (Stumper). Cette action est très sensible. *A priori,* ont peut penser qu'une élévation de température augmente la mobilité des ions en présence, donc leur probabilité de rencontre et, par là, la vitesse de germination. Toutes nos observations ayant eu lieu à 10°C, nous n'avons pas envisagé ce paramètre.

2) L'addition de germes cristallins réduit ou même supprime ce palier. Ces germes interviennent par leur taille, leur nombre et leur variété cristalline. Stumper a fait une série d'essais à 20°C sur des solutions à 250, 500, 750 et 1000 mg/l de CO_3Ca traitées par de l'air brut ($3{,}5.10^{-4}$ atmosphères de CO_2) en présence de germes variés de CO_3Ca. Il a constaté que l'ensemencement par du CO_3Ca amorphe était plus efficace que par de la calcite, que des quantités croissantes de germes ajoutés agissaient dans le sens d'une réduction du palier jusqu'à une certaine quantité au-delà de laquelle il n'y a plus de gain sensible, enfin que le pouvoir germinateur augmentait avec la finesse des cristaux apportés.

Ces conclusions sont conformes à ce qui est connu quant aux conditions générales d'amorçage du précipité dans une solution saline sursaturée et elles recoupent nos propres observations touchant le rôle du CO_3Ca amorphe comme promoteur de cristallisation. Personnellement, nous avons constaté cette action de façon indirecte. En effet, la façon de conduire la préparation des solutions

primitives de bicarbonate de calcium avait, dans cette région C, un profond retentissement sur la longueur du palier d'induction.

Les solutions étant préparées comme décrit plus haut, nous avons constaté que la longueur du palier AB dépendait étroitement du temps pendant lequel la solution filtrée restait en présence du CO_2 agressif introduit après filtration, c'est-à-dire de la plus ou moins complète disparition des micro-cristaux ayant traversé le filtre.

On comparera par exemple les essais n° 17 et 18 (350 mg/l de CO_3Ca traité par un mélange à 10^{-3} atmosphères de CO_2) :

— Essai n° 17 : le filtrat enrichi en CO_2 est laissé 24 heures dans la cuve avant d'être traité par le courant gazeux. Après un palier de 23 heures la précipitation n'est pas encore amorcée.

— Essai n° 18 : le filtrat enrichi en CO_2 est traité par le courant gazeux au bout de 2 heures seulement. La précipitation se produit spontanément après un palier de 2 heures.

Dans des conditions similaires les essais n° 2 et 15 ont donné respectivement deux paliers, l'un supérieur à 18 H et l'autre égal à 4 H.

Pour cette raison il nous a paru tout à fait inutile de relever systématiquement les durées de palier pour les divers essais envisagés dans notre programme puisque les conditions de ce travail n'auraient pu en aucun cas être transposées aux problèmes de cristallogenèse naturels où des germes de cristallisation sont certainement toujours présents mais dans des conditions essentiellement variables. Il semble résulter des travaux de Stumper que les résultats sont beaucoup plus réguliers lorsqu'on travaille à plus haute température. Il a pu ainsi relever ces longueurs de palier pour différentes concentrations et en déduire une relation dont nous ne dirons rien car elle semble difficile à justifier sur le plan théorique.

3) L'addition de corps étrangers au système peut avoir un effet favorisant ou inhibiteur sur la précipitation. Ces actions connues depuis longtemps sont utilisées dans les techniques d'épuration d'eau pour hâter et favoriser la précipitation de CO_3Ca. C'est ainsi que l'on a reconnu un pouvoir germinateur à l'aluminium, à l'amidon, aux extraits tanants, et d'une façon générale aux colloïdes. Stumper ajoute à cette liste le coke, le charbon actif, le graphite et certains métaux en copeaux comme le fer, le cuivre et l'aluminium. Par contre le zinc aurait un effet nettement inhibiteur.

Personnellement, nous avons étudié l'action germinative des argiles de grottes. Par addition d'argile solide ou de suspensions argileuses dans de l'eau permutée nous avons pu provoquer presque instantanément des précipitations jusque là bloquées.

Les diverses argiles que nous avons utilisées ne se sont pas révélées également actives. Comme l'action de ces additions se fait sentir aussi dans la vitesse de la précipitation qu'elles continuent à catalyser après que le dépôt se soit amorcé, il est possible de donner

un aspect quantitatif à ces pouvoirs germinatifs en comparant les allures des précipitations et les coefficients de vitesse C_3 qui les caractérisent. Cette étude sera donc faite au prochain paragraphe.

Nous avons aussi obtenu quelques déblocages de précipitations avec de l'alumine préparée par oxydation à l'air d'une plaque d'aluminium amalgamée.

Enfin, il faut envisager l'action des ions étrangers au système. Selon leur nature et leur concentration, ils sont susceptibles d'actions diverses, en particulier de modifier très fortement la durée des paliers d'induction, voire même de les créer, et de modifier la nature cristallographique du précipité obtenu. On peut affirmer qu'à de très rares exceptions près tous les cations étrangers perturbent la cinétique de précipitation du système. Etant donné l'importance de ces actions, nous leur avons consacré une étude spéciale dans le quatrième chapitre de cette deuxième partie.

4) L'agitation plus ou moins grande au milieu doit jouer aussi un rôle essentiel, une turbulence importante favorisant l'amorce de la précipitation. Toutefois, l'agitation ne pouvant être mesurée autrement que par l'emploi d'une convention, il est difficile de faire une étude quantitative de cette action. Nous reverrons cette question au cours de l'étude des courbes de précipitation.

5) Actions diverses :

Il semble que l'apparition d'un précipité dans une solution sursaturée, l'allure de précipitation et l'aspect cristallin du précipité obtenu puissent être influencés par diverses actions électro-magnétiques agissant sur le système durant la période d'induction.

Manfredi [**24**] a fait une série d'essais dans lesquels une solution de bicarbonate de calcium est rapidement chauffée jusqu'à ce que des cristaux apparaissent à la surface du liquide. Pour les solutions utilisées, cette apparition se faisait vers 60°-70°C et les photos publiées montrent que, de toute évidence, c'est sous forme d'aragonite que le précipité se fait. En soumettant au préalable ces solutions à l'action d'un champ électrique alternatif, l'auteur a pu modifier la température d'apparition du précipité. Cette modification peut être positive ou négative selon la forme géométrique de l'électrode utilisée. Son importance dépend de la durée d'application du champ électrique. L'aspect du précipité, en particulier la taille des aiguilles d'aragonite, dépend de l'importance du décalage de température relevé. Quel que soit le sens de ce décalage, la taille des cristaux diminue quand sa valeur absolue augmente, des rhomboèdres de calcite apparaissent et pour les plus forts d'entre eux (17,5°C) le précipité devient cryptocristallin. Aucune explication n'est proposée.

Il semble que des appareils industriels destinés à combattre les entartages aient été construits sur ce principe et commercialisées, sans grand succès d'ailleurs [**71**].

Dans une très intéressante mise au point [71] Genin décrit quelques dispositifs efficaces pour combattre l'entartrage dont le principe fait appel à l'action d'un champ magnétique.

Dans tous les cas, l'eau est amenée à s'écouler perpendiculairement à un champ magnétique créé par des aimants permanents. Les précipités formés ne sont plus adhérents, vraisemblablement parce qu'ils sont beaucoup plus fins ou même crypto-cristallins dans les cas les plus favorables. Les photos qui illustrent cet article montrent le cas d'un précipité mixte calcite-aragonite dont la taille des cristaux se trouve diminuée pour les eaux traitées.

L'auteur expose les diverses directions dans lesquelles une explication est recherchée sans conclure définitivement.

L'ensemble de ces faits expérimentaux conduit à penser que dans cette zone C le pouvoir germinatif devient extrêmement faible puisque les précipitations n'y sont pas spontanées alors que la vitesse de croissance des germes reste appréciable (même au voisinage immédiat de la courbe de saturation) puisque les précipitations amorcées artificiellement s'y poursuivent très bien. C'est la définition même du domaine de métastabilité au sens d'Ostwald.

On doit alors admettre que le domaine de métastabilité de la vatérite couvre l'ensemble des zones C et B, celui de la calcite la zone C.

Le système est débloqué lorsque des germes de cristallisation stables sont apportés au sein du liquide ou créés par apport d'un support étranger susceptible d'absorber les ions CO_3^{--} et Ca^{++}. On peut supposer que les influences électromagnétiques, en réalisant localement des concentrations ioniques plus élevées que la concentration moyenne, permettent dans ces régions l'apparition spontanée de germes de cristallisation stables. Le fait que les précipités donnés par les eaux ainsi traitées soient toujours plus fins qu'en l'absence de traitement confirmerait ce point de vue.

Pour terminer ce paragraphe, signalons une série d'essais que nous avons faits pour essayer de mettre en évidence une éventuelle stabilisation de ces solutions métastables par passage à un état colloïdal.

Ces essais consistent à laisser barboter dans une solution de bicarbonate de calcium des mélanges Air-CO_2 de teneurs en CO_2 décroissantes et à mesurer le pH d'équilibre qui s'établit après un certain temps.

Pour des pressions partielles de CO_2 supérieures à la pression partielle de CO_2 équilibrante, la courbe de log Pco_2 en fonction du pH d'équilibre est une droite si l'on choisit $[Ca^{++}]$ et Pco_2 de telle façon que le pH reste constamment inférieur à 8,2. On constate que les pH d'équilibre obtenus pour les pressions partielles de CO_2 inférieures à la pression partielle de CO_2 équilibrante continuent à s'aligner sur cette droite tant que le point figuratif du système reste dans la zone C et évidemment tant que, dans cette zone, on reste sur le palier de métastabilité.

Pour faire des mesures très précises on peut opérer par comparaison. On choisit par exemple deux mélanges gazeux de pression partielle de CO_2, l'une supérieure à la pression partielle de CO_2 équilibrante, l'autre inférieure et conduisant à un point figuratif situé dans la zone C. Le milieu de comparaison peut-être une solution de bicarbonate de sodium de concentration telle que les deux mélanges gazeux considérés constituent avec cette solution des systèmes très soussaturés.

On comparera les pH d'équilibre obtenus par barbotages successifs des deux mélanges gazeux dans les deux solutions.

Les teneurs en Ca^{++} ou Na^{+} des deux solutions et les pressions partielles de CO_2 des deux mélanges gazeux n'ont pas besoin d'être connues avec précision, seule compte la précision des mesures de pH. Sur des solutions parfaitement thermorégulées et avec des électrodes en parfait équilibre thermique on peut aisément faire des mesures reproductibles à 5/1000 près. Comme on ne considère que des différences de pH il faut remarquer que la valeur absolue de la standardisation n'intervient pas non plus.

Si on appelle :

pH_1 le pH d'équilibre obtenu en traitant la solution de bicarbonate de calcium par le premier gaz.

pH_2 le pH d'équilibre obtenu en traitant la solution de bicarbonate de calcium par le deuxième gaz.

pH'_1 le pH d'équilibre obtenu en traitant la solution de bicarbonate de sodium par le premier gaz.

pH'_2 le pH d'équilibre obtenu en traitant la solution de bicarbonate de sodium par le deuxième gaz.

de l'équation générale :

$$pH = K_1 + \log D + \log 2 + \log f_{CO_3H^-} + \log [Ca^{++}] - \log P_{CO_2}.$$

on tire

$$pH_1 - pH_2 = \log [Ca^{++}]_1 - \log [Ca^{++}]_2 - \log (P_{CO_2})_1 + \log (P_{CO_2})_2.$$

$$pH_1' - pH_2' = - \log (P_{CO_2})_1 + \log (P_{CO_2})_2$$

$$\text{ou } (pH_1 - pH_2) - (pH_1' - pH_2') = \log \frac{[Ca^{++}]_1}{[Ca^{++}]_2}$$

si on admet que le premier nombre est connu à 1/100 près, $\frac{[Ca^{++}]_1}{[Ca^{++}]_2}$ est connu à 1 % près.

Nous avons effectué plusieurs cycles de mesures sur ce principe. Les résultats reportés dans le premier membre ont toujours donné 0 à 1/100 près.

On peut donc conclure qu'à la précision de cette mesure près, le système sursaturé de la zone C a, sur son palier de métastabilité, la même valeur de $[Ca^{++}]$ que celle qui serait réalisée si son produit de solubilité n'était pas dépassé.

Ceci permet de penser en particulier que la métastabilité est bien due à une carence du pouvoir germinatif et non à la persistance en suspension de micelles de CO_3Ca électriquement chargées par adsorption sélective de l'un des ions CO_3^{--} ou Ca^{++} comme l'obtention de certains précipités colloïdaux pourrait le laisser supposer.

Etude de la courbe de précipitation.

A 10°C, les précipitations spontanées dans la zone C sont beaucoup trop irrégulières et beaucoup trop aléatoires pour pouvoir être étudiées expérimentalement avec profit.

Pour les plus faibles sursaturations en particulier, le déclenchement de la précipitation semble toujours être le fait d'un ensemencement accidentel plus ou moins apparent (poussière, microcristal, etc...) et pratiquement impossible à contrôler. Aussi avons-nous limité notre étude de la cinétique de la troisième chaîne dans cette zone à quelques cas d'ensemencement franc. Nous étudierons cependant dans le quatrième chapitre de cette deuxième partie l'évolution spontanée à 10°C de quelques solutions abandonnées sans barbotage gazeux mais sous atmosphère contrôlée, solutions dont les points figuratifs appartiennent à la zone C. Ces observations ont porté sur des durées de l'ordre de 45 jours. Dans ces essais l'évolution était contrôlée par l'ensemble des 3 chaînes pour cette raison il n'en sera pas question ici.

D'une façon très générale les facteurs qui diminuent la longueur du palier d'induction augmentent la vitesse de précipitation. C'est le cas des adjuvants métalliques signalés par Stumper [15]. Toutefois, si l'on garde pour objectif l'étude des processus de cristallogenèse des formations carbonatées, les métaux libres ne semblent pas devoir y jouer un rôle notable. Par contre l'argile et les minéraux qui lui sont associés sont toujours présents dans les cavités souterraines et le rôle qu'ils sont susceptibles de jouer au cours des processus de cristallisation méritait d'être précisé.

L'argile est d'abord un substratum très particulier puisque, susceptible de retenir ou de libérer de l'eau selon l'évolution hygrométrique de l'atmosphère, elle peut influencer dans une certaine mesure les déplacements des solutions bicarbonatées. Certaines formations carbonatées semblent d'ailleurs spécifiques, de par leur morphologie, des conditions de cristallisations créées par ce support exceptionnel, les sapins d'argile de la grotte de Moulis, par exemple [54].

Il nous a paru intéressant, parallèlement aux caractéristiques physiques de ce milieu, d'étudier son comportement chimique vis-à-vis des réactions de précipitation du CO_3Ca et tout particulièrement son action sur la cinétique de ces réactions.

Les argiles de grotte ne sont généralement pas pures. A côté de la fraction argileuse on rencontre une importante fraction minérale

qui lui est intimement associée et dont la granulométrie et la nature cristallographique, essentiellement variables, dépendent de la roche encaissante.

La fraction véritablement argileuse est généralement assez lessivée pour que les échanges d'ions alcalins avec les ions calcium des solutions bicarbonatées ne soient plus possibles.

Moyens expérimentaux.

Nous avons utilisé 3 types d'argiles de grottes dont les pouvoirs catalytiques se sont révélés assez différents.

1) Une argile rouge provenant de la grotte de Pecherey à Livernon (Lot).

L'examen aux rayons X a montré qu'il s'agissait d'un kaolin assez pur coloré par des sels de fer et ne contenant que très peu d'éléments minéraux carbonatés (calcite).

2) Une argile jaune, recouvrant une paroi de la grotte de Moulis (Ariège) au niveau de la salle des fleurs. Cette argile sert de support à une multitude de petites aiguilles d'aragonite. L'examen microscopique a montré que de nombreuses aiguilles étaient restées dans l'échantillon utilisé.

Un fractionnement grossier a conduit à une fraction argileuse représentant 45 % de l'argile brute et à une fraction minérale représentant 55 %.

Par diffraction aux rayons X il a été possible d'identifier la kaolinite dans la fraction argileuse, la calcite, l'aragonite, et la dolomie dans la fraction minérale.

3) Une argile grise provenant d'un remplissage de la grotte du Pourtillou (Massif de Moulis — Ariège).

Cette argile contenait aussi quelques aiguilles d'aragonite. La fraction argileuse représentait 20 % et la fraction minérale 80 % du total.

Par diffraction aux rayons X la fraction argileuse s'est révélée être aussi de la kaolinite, alors que la calcite, l'aragonite, et la dolomie ont pu être décélées dans la fraction minérale. Au point de vue granulométrique ces minéraux étaient nettement plus grossiers que les minéraux isolés de l'argile de Moulis et leurs proportions relatives différentes.

Les divers essais ont été conduits de la façon suivante :

Une solution de 310 mg/l de CO_3Ca était préparée comme décrit plus haut, placée dans la cuve de réaction et traitée par un mélange air-CO_2 de pression partielle de $CO_2 = 2{,}3.10^{-3}$ atm. et de débit constant, soit 1,6 l/mn. Après 1 heure de barbotage la solution se trouvait sur le palier d'induction et il était ajouté 0,5 g de l'argile à étudier.

Résultats et discussions.

On trouvera en figure 75 quelques unes des courbes relevées.

Afin de déterminer l'action possible des aiguilles d'aragonite contenues dans certaines argiles, nous avons fait un essai de traitement par 0,2 gr d'aiguilles recueillies en surface de ce placage argileux. Cette quantité était certainement très supérieure à ce que les 0,5 gr

d'argiles aragonitiques pouvaient contenir. Nous n'avons obtenu aucun déblocage de la précipitation après 5 H d'attente. Dans les mêmes conditions l'addition de 0,2 gr de cristaux de calcite de granulométrie inférieure à 0,1 mm a donné un déblocage immédiat (essai 34). De la même façon 0,2 gr d'aragonite concassée de même granulométrie ont conduit à la courbe de précipitation 37 après amorçage immédiat de la précipitation.

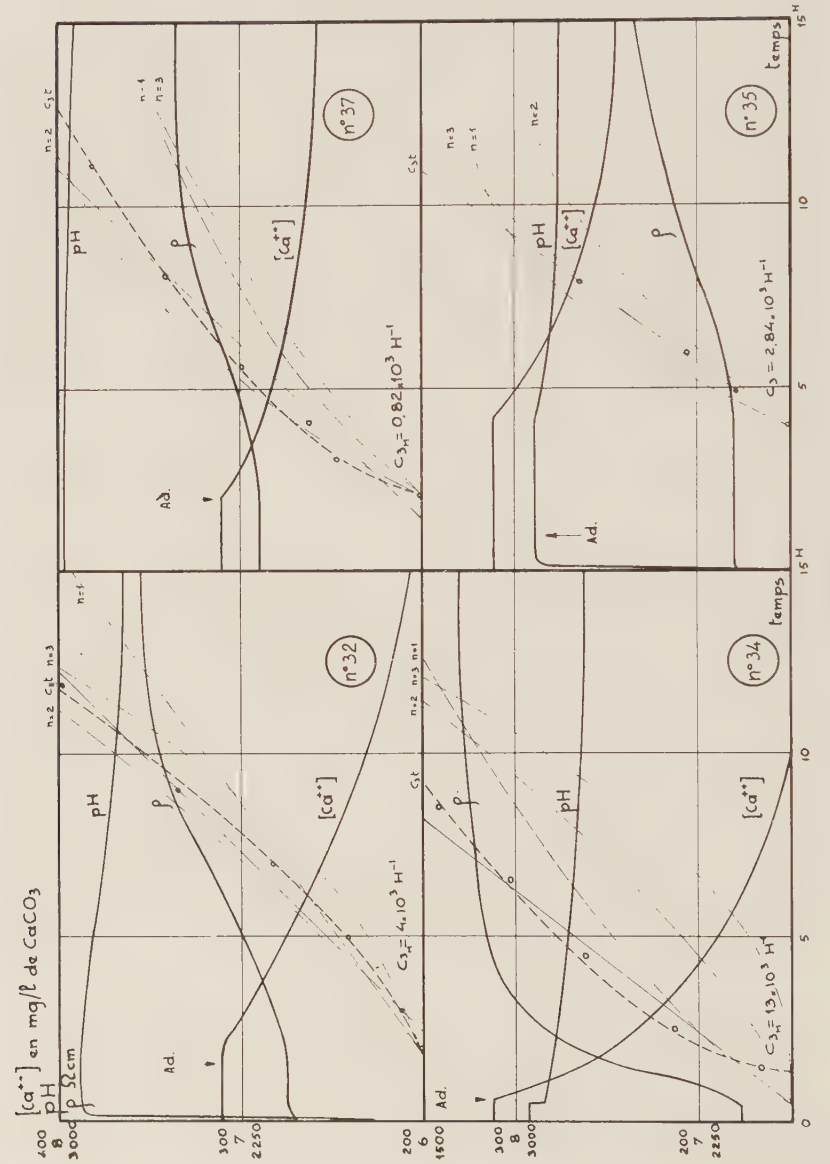


Fig. 75

Les 3 argiles testées se sont révélées diversement actives :

— Avec l'argile de Livernon, la précipitation ne s'était toujours pas amorcée 6 H après son introduction. Inactive également dans le cas des essais 28, 16 et 11, cette argile s'est cependant révélée capable de déclencher la précipitation lorsque les sursaturations étaient plus importantes : essais 9 bis et 17 bis, par exemple.

— L'argile du Pourtillou réduit la durée du palier d'induction mais ne l'annule pas (fig. 75). Elle conduit dans l'essai 35 à une précipitation caractérisé par un coefficient $C_3 = 2{,}84.10^3$ heure^{-1}.

— L'argile de Moulis réduit à une demi-heure le palier d'induction, son action catalytique plus énergique conduit à un coefficient moyen $C_3 = 4.10^3$heure^{-1}, dans l'essai 32.

A titre de comparaison, l'addition de 0,2 gr de poudre de calcite a conduit à la courbe 34 pour laquelle C_3 moyen atteint la valeur de 13.10^3heure^{-1}, cependant que dans les mêmes conditions la poudre d'aragonite donnait seulement un coefficient moyen de vitesse de dépôt de $0{,}83.10^3$heure^{-1}.

Pour préciser le rôle de l'argile elle-même nous avons repris ces essais en fractionnant ces argiles brutes et en traitant la solution bicarbonatée successivement par chacune des fractions obtenues.

Les diverses fractions argileuses se sont révélées aussi peu actives que l'argile brute de Livernon qui, nous l'avons vu, ne comporte pratiquement pas de fraction minérale. L'état métastable a persisté 7 H après ces additions. Par contre les fractions minérales ont conduit sensiblement aux mêmes effets germinateurs que les argiles brutes correspondantes.

Nous avons donné ci-dessus des valeurs moyennes pour C_3. C'est qu'en effet les points représentatifs de C_3t ne s'alignent plus selon une droite dans 3 de ces essais. C'est là, semble-t-il, le résultat le plus intéressant de cette série de mesures, car il est l'indice d'un mode de dépôt fondamentalement différent des précipitations des zones A et B.

Il est difficile de comparer les valeurs numériques des coefficients C_3 obtenus dans ces conditions à celles qui ont été relevées à l'occasion des précipitations dans les zones A et B puisque les débits d'air sont différents de même que les pH moyens durant les portions de précipitations observées.

Ce rapprochement est fait dans le tableau ci-dessous :

Le seul essai pour lequel l'expression (29) est encore vérifiée est celui qui conduit à une valeur de C_3 proche de celles qui ont été obtenues dans les précipitations spontanées.

Il convient de remarquer aussi que l'équation de Doremus pour $n = 1$ semble vérifiée dans le cas de l'essai 32 alors qu'aucune des 3 valeurs de n ne vérifie les essais 34 et 37 où l'ensemencement était fait avec des cristaux de calcite et d'aragonite pures.

Les essais n'ont pas été suffisamment nombreux pour qu'on puisse en tirer des conclusions définitives cependant ces quelques résultats indiquent dans la précipitation, comme c'était le cas dans la dissolution, la coexistence de plusieurs processus élémentaires en compétition.

N° essais	Zone	C_0 en heure^{-1}	Ensemencement	Débit	pH moyen
35	C	$2,84.10^3$	0,5 gr argile Pourtillou	1,6 l/mn	7,8
32	C	Moyen 4.10^3	0,5 gr argile Moulis		7,8
34	C	Moyen 13.10^3	0,2 gr calcite $< 0,1$ mm		7,7
37	C	Moyen $0,82.10^3$	0,2 gr aragonite $< 0,1$ mm		7,95
22	A	$2,1.10^3$	Néant	4 l/mn	8,2
20	A	$3,76.10^3$			8,2
14	B	$2,24.10^3$	Néant	4 l/mn	8,1
31	B	$1,3.10^3$			8,1
30	B	$1,7.10^3$			8,1
29		$1,6.10^3$			8,1

S'il semble normal que le passage à la forme amorphe que suggèrent les allures de précipitation vérifiant (**29**) ne soit plus nécessaire dans le cas d'un ensemencement abondant par de la calcite, comme cela est réalisé dans l'essai 34, il est remarquable que la précipitation ne suive pas une loi semblable à une réaction d'ordre 1 en accord avec un contrôle par diffusion simple ou par effet de surface simple.

Il faut aussi souligner qu'à égalité de granulométrie et de poids, les germes d'aragonite sont beaucoup moins actifs que les germes de calcite et, fait remarquable, qu'ils font précipiter le carbonate de calcium sous forme de calcite dont les petits cristaux sont aisément identifiables au microscope. Ce résultat confirme que le déblocage des précipitations par ensemencement dans la zone de métastabilité ne se réduit pas à un simple accroissement des germes introduits au dépend des ions de la solution.

Du point de vue minéralogique, les précipités obtenus après addition d'argile présentent des cristaux de calcite mal formés, rarement en rhomboèdres ; les plus souvent le précipité revêt l'aspect de polyèdres irréguliers. Des cristaux imbriqués les uns dans les autres ou maclés sont observés. Il n'est évidemment pas possible de différencier les cristaux de néoformation et les cristaux introduits, cependant ces derniers généralement plus gros adhèrent mal à la lamelle piège.

L'impression générale donnée par la fraction que l'on peut considérer comme de néoformation est que le précipité est assez désorganisé.

Dans cette première étude de la zone C, nous avons cherché à mettre en lumière des faits susceptibles d'éclairer le mécanisme interne de la sursaturation et de l'amorce des précipitations, beaucoup plus qu'à relever les courbes d'évolution en vue d'applications pratiques, car la multitude et la diversité des paramètres intervenant rendraient cette application aux processus de cristallogenèse tout à fait illusoire.

Influence de l'agitation.

Pour être complet, il faut maintenant parler du rôle primordial de l'agitation dans la cinétique des précipitations. Nous traiterons ce sujet pour l'ensemble de 3 zones.

Nous avons été frappés dès l'abord par les répercussions très importantes que les variations de débit de mélange gazeux avaient sur l'allure des précipitations. Nous en avons vu quelques exemples à propos des précipitations de la zone A.

Comme il semblait bien que les débits gazeux réalisés aient toujours été (sauf peut-être dans les tous premiers instants) très supé-

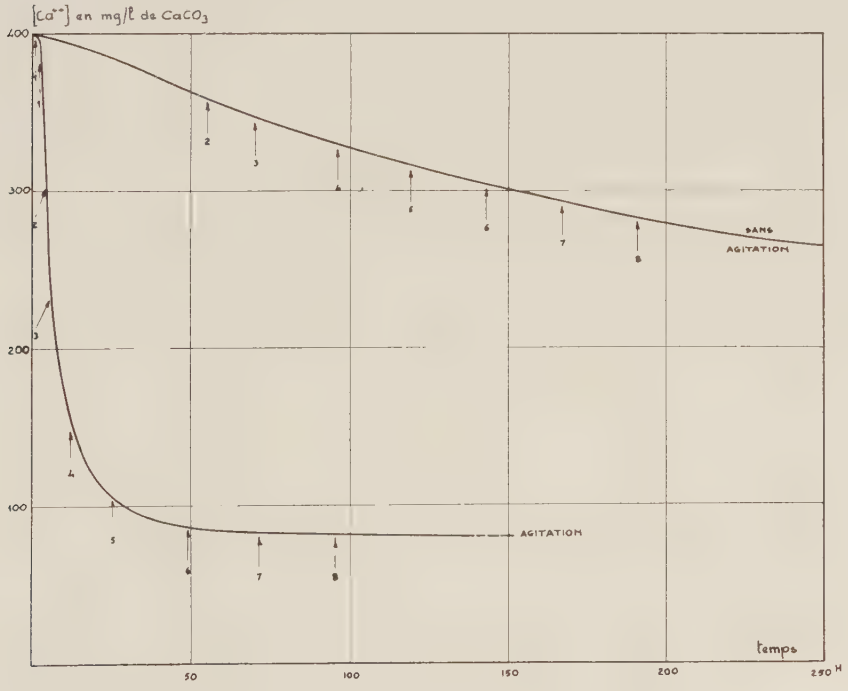


Fig. 76

rieurs à ce qui était strictement nécessaire pour maintenir la teneur en CO_2 constante dans le système, on était conduit à penser que leur action était non seulement chimique mais aussi physique. Pour vérifier cette hypothèse nous avons muni la cuve de réaction d'un système d'agitation pouvant provoquer un violent brassage du liquide.

Nous avons travaillé sur une solution à 450 mg/l de CO_3Ca traitée par de l'air brut (4.10^{-4} Atm CO_2). Ces essais, analogues à l'essai 20, se situent dans la zone A. Le courant gazeux était arrêté dès que le pH amorçait sa première décroissance.

Dans un groupe de mesure l'agitateur a été mis en rotation plus ou moins rapide, dans l'autre groupe on a laissé le système évoluer sans aucune agitation. Les courbes de la figure 76 donnent un exemple des allures de précipitations relevées.

L'augmentation de la vitesse de dépôt lorsqu'il y a agitation est extrêmement sensible.

Il n'est pas possible d'évaluer C_3 dans ces cas là car en l'absence du balayage gazeux une certaine quantité de CO_2 issu des réactions de réajustements ioniques s'accumule et le pH varie assez fortement et assez inégalement au cours de la précipitation.

Vitesse de précipitation et déterminisme cristallin.

Les précipités obtenus dans les solutions agitées étaient constitués de calcite ou d'un mélange de calcite et de vatérite en lentilles. La vatérite apparaissait si la vitesse de précipitation initiale était supérieure à 40 mg/l/h de CO_3Ca.

Il est intéressant de rapprocher ce chiffre des vitesses initiales relevées en bordure de la zone A et réunis dans le tableau ci-dessous :

N° essais	Vitesse initiale mg/l/h	C_3 Heure^{-1}
22	43	$2,1.10^{-3}$
21	53	
13	48	
7	44	

Dans la zone B les vitesses initiales relevées sont les suivantes :

N° essais	Vitesse initiale mg/l/h	C_3 Heure^{-1}
14	40	$2,24.10^{3}$
31	32	$1,3\ .10^{3}$
30	37	$1,7\ .10^{3}$
29	22	$1,6\ .10^{3}$

La vitesse initiale de dépôt de 40 mg/l/h semble donc bien avoir le rôle d'une vitesse limite en-deçà de laquelle la vatérite n'apparaît plus, même si le point figuratif de la solution se trouve hors du domaine de métastabilité de la vatérite tel qu'il a été relevé.

Ce résultat conduit à penser que, durant la phase initiale de germination, des micro-germes de calcite et de vatérite (et peut-être aussi d'aragonite) apparaissent conjointement mais que les grossissements respectifs de ces germes au-delà de la taille critique, donc leur stabilisation et leur prédominance finale à l'état de macro-cristaux, dépendent essentiellement de la vitesse à laquelle le milieu met à leur disposition des ions (ou des molécules libres si le carbonate amorphe sert d'intermédiaire) utilisables pour leur croissance. Ainsi, à partir d'une même répartition initiale de micro-germes (qualitativement et quantitativement) conditionnée par la position du point figuratif du système sur le diagramme d'équilibre, la croissance de la vatérite sera favorisée par une vitesse de précipitation grande (milieu violemment agité), la croissance de la calcite par une vitesse de précipitation faible (milieu calme). On peut interpréter l'absence complète d'aragonite dans ces précipitations rapides en supposant que les conditions de vitesse de précipitation conduisant à la croissance de ses germes est encore plus petite. Nous chercherons par la suite à vérifier cette hypothèse.

Si la vitesse initiale de 40 mg/l/h ne peut être considérée comme ayant intrinsèquement une valeur absolue de limite, il semble qu'elle constitue cependant un excellent repère des états du système conduisant à des vitesses de précipitation favorisant la calcite ou la vatérite.

Si cette interprétation est correcte, il faut remarquer que la zone de métastabilité du CO_3Ca a une limite unique qui est la frontière entre les zones B et C. La limite entre les zones C et A n'apparaît alors plus que comme le lieu des points représentatifs de systèmes qui, dans les conditions d'évolution imposées, peuvent conduire à une précipitation suffisamment rapide pour que les germes de vatérite puissent se développer. En agissant sur les facteurs qui conditionnent cette vitesse, sur l'agitation et le débit gazeux en particulier, on doit pouvoir déplacer cette limite.

Nous nous sommes interrogés sur la signification physique de la limite de métastabilité, mais nous ne sommes pas parvenus à la mettre en équation. On peut très facilement s'assurer qu'elle ne vérifie pas une relation du type : $(CO^{3--})\ (Ca^{++}) = \alpha\ \pi$ ou α serait un degré de sursaturation constant.

Il serait particulièrement intéressant de calculer le rapport $[CO^{3--}]/\ [CO_3Ca^{\circ}]$ le long de cette limite. Malheureusement, on ne connaît pas la constante K_5 correspondant à 10°C.

La vitesse initiale de précipitation a sur le coefficient C_3 le mérite de pouvoir être comparée d'un essai à l'autre sans devoir tenir compte du pH moyen de précipitation et même si ce pH subit des fluctuations importantes.

En l'absence d'agitation, les vitesses initiales relevées sont de l'ordre de 0,1 à 0,7 mg/l/heure de CO_3Ca.

Du point de vue pratique, l'agitation du milieu apparaît donc comme l'un des facteurs essentiels qui règlent la vitesse de dépôt. Le mode d'écoulement des solutions bicarbonatées naturelles et la turbulence qui en découle auront donc un rôle de tout premier plan dans l'évolution morphologique des formations carbonatées qui en résultent. Ce résultat mérite d'être souligné car le rôle de ce facteur dans les processus de cristallogenèse semble avoir été très sous-estimé jusqu'à présent.

Conclusions.

Il a été possible, en choisissant correctement les conditions opératoires d'isoler la troisième chaîne de réactions.

Pour des saturations décroissantes conduisant à des vitesses de précipitation décroissantes, le contrôle de la cinétique d'abord assuré par les première et deuxième chaînes passe à la troisième lorsque la vitesse initiale de dépôt devient inférieure à environ 120 mg/l/h de CO_3Ca.

Les essais à très grande chute de pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse ont permis la vérification des calculs de la vitesse d'évolution de la deuxième chaîne. Compte tenu des approximations introduites dans le calcul, la concordance est excellente et la validité du schéma général d'évolution selon les 3 chaînes proposées se trouve confirmé.

Dans la zone contrôlée par la troisième chaîne selon l'importance de la sursaturation réalisée, la germination est immédiate ou différée.

Les domaines de métastabilité de la calcite et de la vatérite ont été relevés. Ces domaines sont grands comparativement aux autres sels. Ceci peut être interprété comme une conséquence du fait qu'en solution la concentration en CO_3^{--} ne représente qu'une infime partie de la concentration en Ca^{++} à cause de sa transformation plus ou moins poussée en CO_3H^- sous l'action de CO_2. Dans un diagramme $Pco_2 = f\ [CO_3^{--}]$ ces domaines seraient considérablement réduits et sans doute d'étendues comparables à ceux des autres sels, mais en pratique l'usage de ce type de diagramme n'est pas souhaitable car $[Ca^{++}]$ est beaucoup plus facile à mesurer avec précision que $[CO_3^{--}]$ et beaucoup plus stable puisque l'ion Ca^{++} n'est l'objet d'aucune réaction après son passage en solution.

A l'extérieur de la zone de métastabilité la précipitation vérifie l'équation (29) établie en supposant, que l'étape initiale, consistant en la formation de CO_3Ca° générateur de CO_3Ca amorphe, est la plus lente. Des amas isotropes, en voie d'organisation cristalline, recueillis sur les lamelles pièges et une observation de Stumper [15], signalant que l'ensemencement d'une solution métastable par du CO_3Ca

amorphe est beaucoup plus efficace, étayent cette hypothèse, de même que de nombreuses observations microscopiques que nous exposerons au chapitre suivant. Il apparaît de la vatérite ou de la calcite selon que la précipitation est plus ou moins rapide qu'une allure de précipitation limite que l'on peut repérer par une vitesse initiale de 40 mg/l/heure de CO_3Ca.

L'aragonite ne s'est jamais manifestée dans ces conditions. Le problème de son apparition n'est donc pas seulement lié au dépassement de son produit de solubilité.

Le coefficient de vitesse de précipitation C_3 a été calculé dans certains essais. Ce coefficient est très fortement influencé par de nombreux paramètres dont le plus important est l'agitation du milieu. Sa valeur numérique dépend du pH moyen de la précipitation. Pour cette raison son utilisation pour caractériser un dépôt est délicat et la vitesse initiale de précipitation peut avantageusement lui être associée.

A l'intérieur du domaine de métastabilité le pouvoir germinateur décroît très rapidement pour des sursaturations encore décroissantes. Les précipitations débloquées par ensemencement ne vérifient plus l'expression (**29**).

Le passage par l'étape « CO_3Ca amorphe », qui donnait une allure de précipitation semblable à une réaction en milieu homogène, n'est donc plus exclusivement réalisé. La croissance des germes introduits à une vitesse contrôlée par diffusion ou par un processus de surface du premier ordre, qui conduirait à une valeur de n égale à 1 dans l'expression de Doremus, ne semble pas non plus la seule réalisée. De plus, le fait qu'un ensemencement d'aragonite conduit à une précipitation partielle de calcite vient confirmer la complexité et la multiplicité des processus élémentaires impliqués dans les précipitations induites dans ce domaine. Le précipité s'y fait toujours sous forme de calcite.

La quasi totalité des solutions naturelles se situe dans cette zone de métastabilité.

En milieu calme, en particulier, ces solutions ont très peu de chances de donner lieu spontanément à l'apparition de nouveaux individus cristallins si elles ne sont pas soumises à une évaporation. Il semble que leur rôle soit seulement de « nourrir » les microcristaux au contact desquels elles se trouvent. L'argile, par les minéraux qui lui sont généralement associés, peut jouer un rôle de « déblocage » de la précipitation, surtout si l'écoulement de la solution qui vient à son contact assure au système une turbulence suffisante.

L'étendue exceptionnelle du domaine de métastabilité du carbonate de calcium en fait un terrain privilégié pour l'étude des influences électromagnétiques sur le déroulement des précipitations. Ces études, susceptibles, peut-être, d'éclairer d'un jour nouveau le mécanisme intime des précipiations, semblent se limiter pour l'instant à la mise au point de procédés sans supports théoriques bien substantiels.

Les précipitations rapides en présence de carbonate de magnésium ont conduit à l'apparition d'un faciès hexagonal de la calcite qui ne semblent jamais avoir été décrit.

Ces 3 premiers chapitres, constituent une tentative d'analyse du schéma global d'évolution du système complet et une étude de chacune des chaînes prises isolément. Les cas réels échappent évidemment à ce découpage expérimental et superposent l'ensemble de ces processus. Nous allons maintenant, dans un quatrième chapitre, en esquisser une synthèse en abordant expérimentalement quelques systèmes d'intérêt plus pratique.

II — 4 — ÉTUDE DE QUELQUES ASPECTS DU SYSTÈME COMPLET.

Considérons maintenant un système CO_2—H_2O -Carbonate complet avec les trois phases en présence.

Dans le cas le plus général, la géométrie du système, l'importance de la variation de la pression partielle de CO_2, l'agitation du milieu, la température... etc... fixent en chaque point du système l'allure de variation de la teneur en CO_2 que l'on peut noter :

(a) $$(CO_2) = f_1\,(t)$$

et qui est l'équation « pilote » du système au point considéré.

Les réactions chimiques fournissent une relation cinétique :

(b) $$\frac{\delta\,[FH]}{\delta\,t} = C_{co_2}\ \text{Total}\,[CO_2] - C_1\,(CO_3^{--}),$$

la relation de définition de FH :

(c) $$[FH] = [CO_3^-] + [CO_3H^-] + [CO_2nH_2O]$$

et la condition de neutralité électrique

(d) $$2\,[Me^{++}] = 2\,[CO_3^{--}] + [CO_3H^-] + [OH^-] - [H^+] - Y$$

La troisième chaîne fournit une dernière relation cinétique :

(e) $$-\frac{\delta\,[Me^{++}]}{\delta\,t} = f_3\left\{[Me^{++}], [CO_3^{--}], \pi, \theta, t, \ldots\right\}$$

la forme de f_3 dépend, comme nous l'avons vu, du domaine dans lequel se fait l'évolution du système.

Au point considéré, la loi d'évolution $[Ca^{++}] = f_4\,(t)$ la plus générale est donc solution du système d'équations différentielles (a) à (e).

Si la forme de f_3 est connue, on peut tirer (CO_3^{--}) de (e) et le porter dans (b), (c) et (d). On obtient une équation où ne figurent plus que (CO_2), $[Ca^{++}]$ et ses 2 premières dérivées par rapport au temps.

Si la forme de f_1 est connue, f_4 peut donc théoriquement être calculée. En réalité l'extrême complication de l'expression obtenue rend cette intégration impossible même lorsque f_1 est très simple, ce qui est rarement le cas.

Les études de systèmes complets que nous ferons dans ce dernier chapitre seront donc purement expérimentales. Nous mettrons l'accent sur l'aspect minéralogique des précipités obtenus avec quelques configurations équivalentes à celles que l'on rencontre à l'origine de certaines formations carbonatées.

Par ailleurs nous avons supposé jusqu'à présent que l'évolution du système, liée à une variation de pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse, était isotherme et que le milieu liquide ne subissait aucune modification physique alors qu'en réalité il peut ne pas en être ainsi. D'une part il convient de remarquer que, même en l'absence d'échanges de chaleur entre le milieu extérieur et le système, les échanges de CO_2 et de carbonates s'accompagnent, comme tous les phénomènes de dissolution, de manifestations thermiques qui peuvent évidemment faire varier localement la température.

D'autre part les concentrations ioniques peuvent être modifiées aussi par évaporation ou congélation de la phase aqueuse et de nouveaux phénomènes thermiques peuvent éventuellement en résulter.

L'aspect thermique lié aux échanges de matière qui n'a semble-t-il fait l'objet d'aucune étude jusqu'à présent, ne paraît pas susceptible d'influer sur l'évolution du système de façon très sensible. Il n'en est pas de même pour les processus physiques d'appauvrissement du solvant, pour l'évaporation en particulier dont il convient d'examiner le cas ici.

L'évaporation est, pour beaucoup de solutions salines, le moyen le plus usuel de déclencher la cristallisation du soluté. Il était donc naturel que les premières tentatives d'explications des processus de cristallogenèse des minéraux carbonatés fussent axées sur elle. En réalité il est bien difficile dans la plupart des cas réels de faire la part de la chute de pression partielle de CO_2 et celle de l'évaporation dans le développement des cristallisations. Il semblerait toutefois que son rôle soit souvent surestimé. Généralement liée à la possibilité d'établissement d'un courant d'air, l'évaporation obéit à des lois analogues au départ du CO_2 et les mouvements de la phase gazeuse qui favorisant l'une favorisent également l'autre.

Il est hors de question d'introduire des termes correctifs tenant compte de l'évaporation dans les équations différentielles qui traduisent l'évolution du système liée à la variation de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse puisque ce système d'équations différentielles n'est, déjà, généralement pas intégrale. Nous nous orienterons plutôt vers une étude graphique en mettant en compétition la vitesse de diminution de $[Ca^{++}]$ liée à la précipitation du carbonate et la vitesse d'augmentation de $[Ca^{++}]$ liée à l'évaporation de l'eau.

Si l'on suppose une surface d'évaporation de la phase liquide constante, et une phase gazeuse suffisamment volumineuse ou renouvelée pour que la pression partielle de la vapeur d'eau qu'elle contient y demeure constante, on aura une vitesse d'évaporation constante K_E et, si V_0 est le volume liquide initial, à l'instant t le volume résiduel sera $V = V_0 - K_E t$.

Si la concentration en calcium n'a pas d'autres raisons de varier que cette évaporation, la teneur totale n'a pas changé et

$$V_0 [Ca^{++}]_0 = V [Ca^{++}]$$

$$\text{soit } [Ca^{++}] = \frac{[Ca^{++}]_0 . V_0}{V_0 - K_E t}$$

La teneur en calcium de la solution a donc tendance à varier hyperboliquement du fait de la seule évaporation.

L'hyperbole est déterminé par $[Ca^{++}]_0$, V_0 et K_E. On voit en particulier sur la courbe 77 que l'évaporation est pratiquement sans effets sur de grands volumes de solutions alors que pour les volumes initiaux petits et *à fortiori* sur des films capillaires l'influence est énorme.

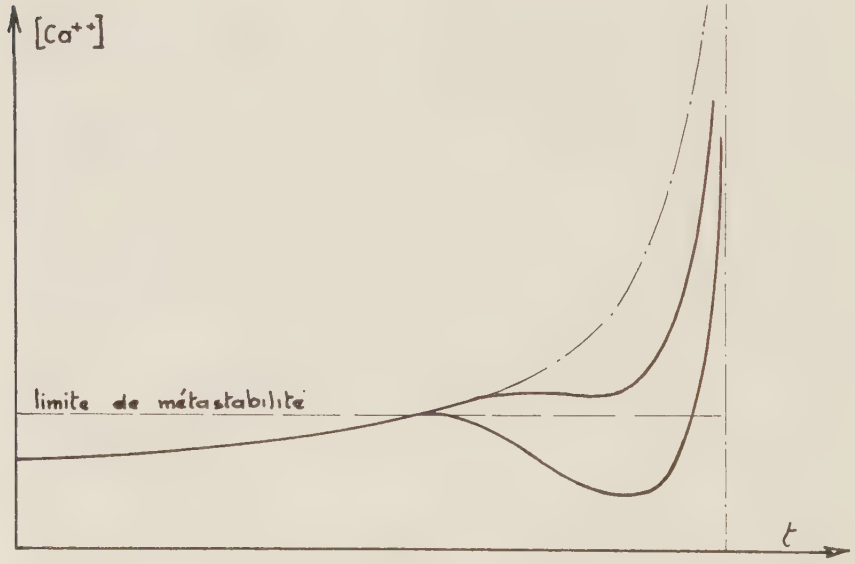


Fig. 77

En opposant la précipitation à cet accroissement, il vient, dans le cas où la vitesse de dépôt vérifie (29).

$$\frac{d[Ca^{++}]}{dt} = \frac{[Ca^{++}] K_E}{V_0 - K_E t} + K - C_3 [CO_3^{--}] [Ca^{++}]$$

soit, après élimination de $[CO_3^{--}]$, une expression du type

$$\frac{d\,[Ca^{++}]}{dt} = -\,k\left\{\alpha[Ca^{++}]^2 - \beta\right\} + \frac{[Ca^{++}]\delta}{1-\gamma t}$$

qui n'est pas immédiatement intégrable.

Physiquement :

— tant que la limite de métastabilité n'est pas atteinte, la solution se surconcentre et son point représentatif décrit l'hyperbole d'évaporation simple.

— Cette limite franchie, la précipitation s'amorce et le point figuratif du système quitte l'hyperbole. Selon les vitesses relatives d'évaporation et de précipitation (milieu agité ou calme, température, etc...) cette portion de courbe est plus ou moins plongeante.

— Le volume diminuant, la vitesse de concentration croît de plus en plus vite et dépasse la vitesse de dépôt en fin d'évolution, en dépit de l'accroissement de cette dernière. La concentration en Ca^{++} amorce alors une brusque remontée dans les derniers instants.

Nous avons essayé de mettre à profit expérimentalement cette particularité pour étudier les précipitations se produisant à très grande vitesse et en milieux très concentrés.

Les résultats obtenus seront exposés au paragraphe b) de ce chapitre.

α) Système évoluant après une chute de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse.

Au chapitre 3, nous avons essayé d'isoler la troisième chaîne, pour cela nous avons cherché à créer, par une agitation violente, une variation très rapide de la teneur en CO_2 dissous.

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'évolution d'ensemble de systèmes, de géométrie cylindrique, non agités. Cette évolution sera commandée par une variation rapide de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse. Les 3 chaînes d'équilibres pourront être en évolutions simultanées. Nous considèrerons plus particulièrement des solutions situées dans la zone de métastabilité.

Moyens expérimentaux.

La méthode des barbotages gazeux utilisés au chapitre 3 se prêtait mal à l'étude des solutions de la zone de métastabilité du fait de l'immobilisation démesurément longue du dispositif expérimental pour chaque solution testée et de la consommation prohibitive de mélanges gazeux destinés à maintenir une agitation que, par ailleurs, il n'était pas possible de rapporter à une référence absolue.

Nous avons donc utilisé des cuves à alvéoles permettant de garder sous surveillance 6 solutions simultanément. Ces cuves étaient constituées de 6 tubes de PVC de diamètre 25 mm. disposés aux sommets d'un hexa-

gone et soudées sur une plaque. Ce bloc s'emboîtait dans une deuxième cuve étanche de diamètre 120 mm. La cuve à alvéole flottait à l'intérieur de la grande cuve, elle-même immergée dans un thermostat réglé à $10 \pm 0{,}05$°C (fig. 78).

Ce dispositif est visible sur la partie droite de la photo 4 planche 1. Chaque alvéole recevait 35 cm^3 de solution.

La surface libre présentée pour chacune d'elles était de 4,9 cm^2, soit un rapport surface libre/volume de 0,196 cm^{-1}.

Un balayage gazeux réglable, saturé de vapeur d'eau, était constamment envoyé au-dessus des solutions pour y maintenir une atmosphère de composition constante.

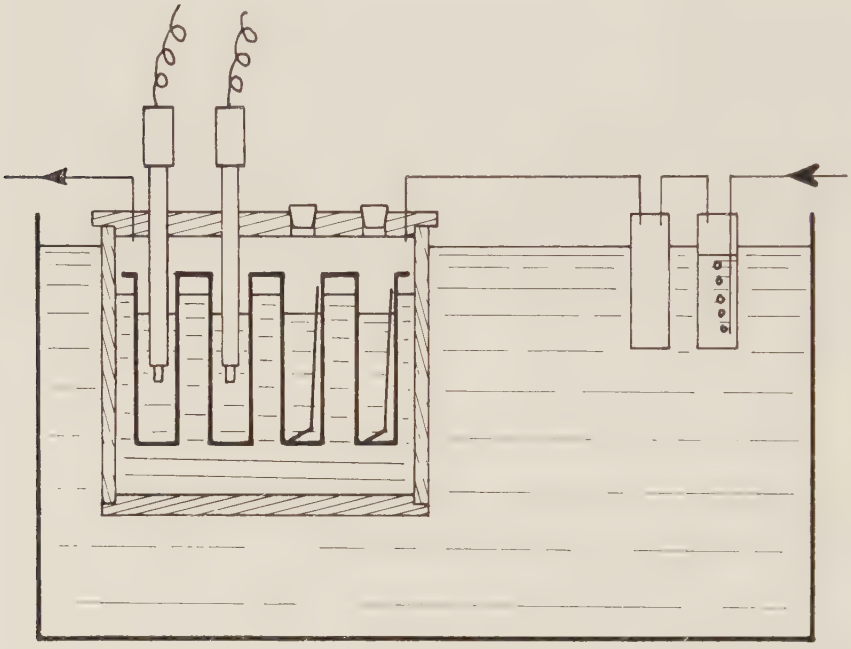


Fig. 78

Deux cuves étaient utilisées simultanément avec les mêmes concentrations initiales et le même balayage gazeux. Le couvercle de la première cuve était percé de 6 trous permettant la mise en place de 6 électrodes CM 02/55-G. raccordées à un conductimètre enregistreur Tacussel CD7 a 6 voies. Pendant toute la durée de l'expérience les 6 conductivités étaient enregistrées. Périodiquement les électrodes étaient enlevées et un prélèvement de 1 cm^3 permettait un micro-dosage du calcium résiduel par complexométrie (microburette Metrohm au 1/100 cm^3 — solution de complexons M/200). De plus une lamelle de verre maintenue par un anneau de caoutchouc sur une réglette de PVC immergée dans chaque alvéole permettait de piéger les éventuelles cristallisations et de les identifier

au microscope polarisant. Le couvercle de la deuxième cuve, également percé de 6 trous, permettait l'introduction périodique d'une électrode combinée TCBC/110 pour la mesure du pH de chaque solution, le prélèvement de 1 cm^3 de solution pour dosage de calcium et le changement des lamelles pièges.

Nous avons fait 2 cycles de mesures :

1) avec balayage gazeux à $3{,}5.10^{-4}$ atm. de CO_2 sur des solutions contenant initialement :
   100 — 150 — 200 — 250 — 300 et 350 mg/l de CO_3Ca ;
2) avec balayage gazeux à $1{,}6.10^{-3}$ atm. de CO_2 sur des solutions contenant initialement :
   150 — 200 — 250 — 300 — 350 et 400 mg/l de CO_3Ca.

Chaque cycle a duré 45 jours.

Le premier jour, les solutions préparées selon la technique habituelle étaient mises en place et un balayage de gaz riche en CO_2 était établi pour 24 H en attendant que l'ensemble cuve-solution ait atteint la température de 10°C. Nous avons utilisé un mélange à $5{,}5.10^{-2}$ atm. de CO_2 dans le premier cycle, un mélange à $6{,}2.10^{-2}$ atm. de CO_2 dans le deuxième cycle.

Après 24 H ce mélange gazeux était remplacé par le mélange gazeux d'expérience. Le débit était fortement augmenté pendant quelques heures pour établir rapidement la nouvelle atmosphère, puis réduit à environ 25 litres par jour durant le reste du cycle. Le volume de la phase gazeuse étant de 350 cm^3, ce débit était nettement suffisant pour assurer la constance de composition de l'atmosphère.

Le pH était mesuré sur la deuxième cuve tous les jours au début du cycle, tous les 3 jours quand sa valeur était à peu près stabilisée. Le calcium était dosé 2 fois par semaine après le début de la précipitation repérée sur l'enregistrement des conductivités.

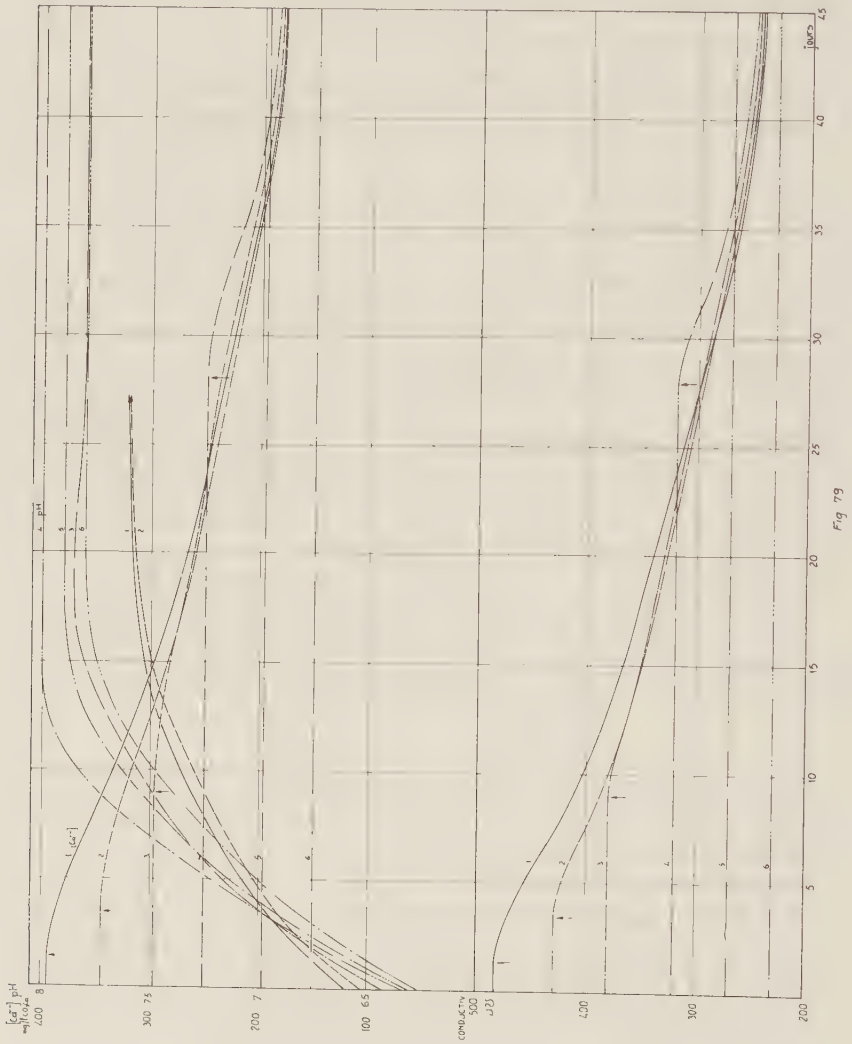
Résultats et discussions.

Nous donnons en figure 79 l'ensemble des 3 jeux de courbes relevées sur la cuve n° 2 (cuve des électrodes enregistreuses) dans le deuxième cycle de mesure. Les résultats relevés pour le premier cycle conduisent à des courbes semblables.

Nous avons été surpris, lors du premier démontage des électrodes du conductimètre pour faire le prélèvement destiné au dosage du calcium, de constater un décrochement sur les courbes enregistrées entre les valeurs lues avant et après démontage. Ce décrochement se manifestait seulement sur les solutions dont la précipitation était amorcée, nous l'avons toujours constaté par la suite dans ces mêmes conditions.

Un gradient de concentrations des divers ions entre la surface, siège de la plus grande activité de précipitation et l'intérieur du liquide où cette activité est plus réduite, semble être à l'origine du décrochement observé. Ce gradient était détruit par l'agitation créée

par le déplacement de l'électrode ce qui donnait une conductivité moyenne, après remontage de l'électrode, inférieure à la conductivité interne relevée au niveau de la tête de cellule avant démontage.



Ces décrochements, que nous n'avons pas fait figurer sur la courbe 79, pouvaient être très importants : ainsi, 8 jours après le début du cycle, on relevait les chiffres suivants :

— solution à teneur initiale 400 mg/l de CO_3Ca :

417 µ ℧ avant démontage
422 µ ℧ après remontage

— solution à teneur initiale 350 mg/l :
384 μ ℧ avant démontage
353 μ ℧ après remontage.

La partie active de la cellule se trouvait à environ 4 cm au-dessous du niveau de la surface, ce qui laisse supposer que dans la couche immédiatement voisine de cette surface l'appauvrissement pouvait être considérable.

Le dosage du calcium résiduel que nous avons effectué correspond donc certainement, lui aussi, à une valeur moyenne. En surface la précipitation doit être considérablement plus rapide ; malheureusement, avec la technique utilisée, il n'était pas posssible d'isoler les évolutions réelles à divers niveaux du système. Un travail dans ce sens pourrait être envisagé en utilisant des micro-électrodes indicatrices de l'ion calcium, fixées à demeure en différents endroits de la cuve. Les essais que nous avons fait pour mettre au point des électrodes de ce type n'ont pas abouti par manque de sélectivité vis-à-vis du calcium.

Il n'est pas possible, de ce fait, d'utiliser ces résultats numériques pour rechercher une expression de la loi de précipitation. Nous ne tirerons donc de ces essais que des résultats semi-quantitatifs (*).

Considérons pour cela les courbes de la figure 79.

1) Les solutions à 150 et 200 mg/l (n° 6 et 5) n'ont pas précipité après 45 jours d'observation. On peut donc relever sur ces 2 solutions l'allure de mise en équilibre du CO_2 dissous. Les courbes d'évolution du pH montrent que le réajustement de la première chaîne est pratiquement terminé en 20 jours. Cette évolution est une moyenne comme nous l'avons vu.

On peut être tout à fait certain, dans les conditions présentes, que la deuxième chaîne n'introduit aucune inertie dans le système. La troisième chaîne restant bloquée, toute l'évolution est donc commandée par la première.

On peut alors calculer les teneurs en CO_2 dissous par :

$$(CO_2) \backsimeq 2\,[Ca^{++}]\, f_{CO_3H^-}\, 10^{K_1 - pH} \qquad \text{car } pH \leqslant 8{,}2$$

Le calcul à partir de chacune de ces 2 solutions conduit sensiblement au même résultat, traduit par la courbe 80. Sur ce même graphique nous avons reporté $-\dfrac{dc}{dt}$ en fonction de $(CO_2) - (CO_2)_{eq}$.

(*) En particulier il convient de remarquer que le rapport S_g/V = aire de l'interface liquide-gaz/volume du liquide du système intervient, non seulement dans la cinétique d'échange du CO_2 entre phase gazeuse et liquide, mais aussi dans la cinétique de la précipitation proprement dite à côté du rapport S_s/V = aire de l'interface solide-liquide/volume du liquide.

On peut penser que le rapport S_g/V contrôle l'étape de germination en fixant l'importance relative de la surface libre siège de cette germination, alors que le rapport S_s/V qui dépend d'ailleurs étroitement de S_g/V, contrôle plus spécialement l'étape de croissance.

On voit alors que l'allure moyenne de départ du CO_2 diffère très sensiblement d'une loi de diffusion simple qui conduirait à une variation linéaire de $-\frac{dc}{dt}$ en fonction de $(CO_2) - (CO_2)_{eq}$. Ce résultat n'est pas surprenant et il montre simplement qu'il s'établit dans la solution un gradient vertical des concentrations en CO_2 dissous tout aussi important que le gradient des concentrations ioniques que nous avons signalé plus haut.

2) La solution à 250 mg/l de CO_3Ca perd, de la même façon, tout son surplus de CO_2 en 20 jours environ, puis la solution reste en équilibre métastable et la germination ne se produit qu'au bout de 30 jours.

3) Les autres solutions commencent à précipiter d'autant plus rapidement qu'elles ont une concentration initiale plus élevée. Les périodes d'induction sont respectivement de 1,5-3,5 et 9 jours (*). Il est tout à fait remarquable de constater, pour la solution la plus concentrée en particulier, que la précipitation s'amorce alors que le pH moyen de la solution est encore fort bas.

Toutes ces solutions ont leur point représentatif dans la zone de métastabilité et il semble donc qu'il faille admettre qu'en surface la mise en équilibre de la solution vis-à-vis de la nouvelle pression partielle de CO_2 de la phase gazeuse est terminée dans un délai nettement inférieur à 1,5 jour. Nous consacrerons un prochain paragraphe de ce chapitre aux cristallisations de la couche superficielle et à cette occasion nous utiliserons ces résultats.

La libération interne de CO_2 par le système, du fait de la précipitation du CO_3Ca, se traduit par une évolution ralentie du pH moyen. Cette libération apparaît sur la courbe d'évolution du pH

(*) Au cours des 2 cycles de mesure, nous avons constaté que les cuves dans lesquelles plongeaient en permanence les électrodes du conductimètre ont conduit à des germinations plus rapides que les cuves libres correspondantes. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	n°	Durée de germination dans la cuve à électrodes	Durée de germination dans la cuve libre
Premier cycle	1	non débloqué	non débloqué
	2	non débloqué	non débloqué
	3	non débloqué	non débloqué
	4	7,5 jours	non débloqué
	5	3 jours	5 jours
	6	1 jour	1 jour
Deuxième cycle	1	non débloqué	non débloqué
	2	non débloqué	non débloqué
	3	30 jours	non débloqué
	4	9 jours	non débloqué
	5	3,5 jours	25 jours
	6	1,5 jours	10 jours

Ces électrodes en platine platiné serties dans du verre étaient alimentées pendant 1/6 du temps total par un courant de fréquence 1000 Hz.

avant que la précipitation soit apparente sur les 2 autres courbes. Pour la solution n° 3 le décalage dans le temps est de plusieurs jours.

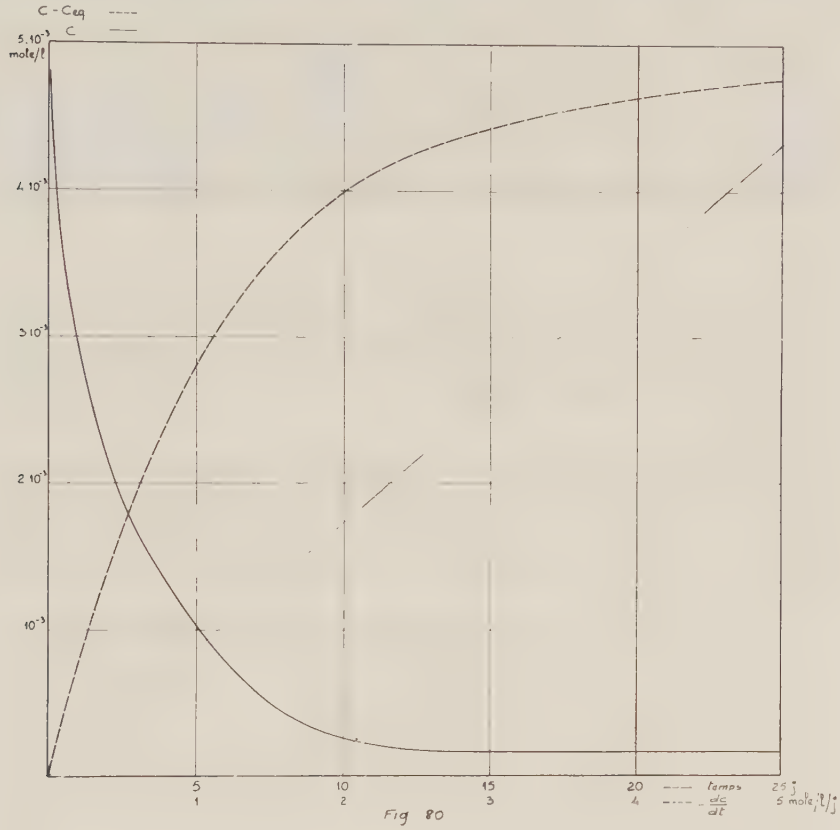


Fig 80

Ces essais seraient à reprendre sur des solutions brassées très lentement pour homogénéiser les concentrations ioniques. On pourrait alors relever des durées de germination significatives. Comme il est vraisemblable que ces durées seraient considérablement augmentées par rapport à celles que nous avons obtenues à la faveur des points à évolution privilégiées (surface), ce travail demanderait des moyens expérimentaux considérablement accrus. L'allure de la précipitation, conditionnée surtout par divers processus de diffusion et donc liée à l'établissement de gradients de concentrations, ne peut être étudiée qu'en tenant compte de la géométrie du système et en l'absence de toute agitation.

Nous ne retiendrons de ces essais que l'allure des courbes d'évolution, ce qui est déjà un résultat susceptible d'exploitations pratiques intéressantes.

Notons pour terminer que tous les cristaux recueillis au cours de ces essais étaient de la calcite. A côté de quelques rhomboèdres primitifs assez rares, les formes dominantes étaient des polyèdres combinant un nombre généralement élevé de faces dont les notations n'étaient habituellement pas simples.

Les cristaux étaient gros et peu nombreux.

L'essai n° 1 du premier cycle (350 mg/l de CO_3Ca — $3.3.10^{-4}$ atm. de CO_2), dont le point figuratif se trouvait hors de la zone de métastabilité, a donné en plus quelques amas biréfringents analogues à ceux que nous rencontrerons dans l'étude des cristallisations superficielles.

Conclusions.

Le dispositif expérimental utilisé ne permettant pas une finesse d'exploration suffisante dans l'espace, il n'a pu être relevé que des valeurs moyennes d'évolution. Il n'est pas possible de ce fait de remonter par le calcul jusqu'aux valeurs numériques des constantes de diffusion.

Des solutions, dont les points figuratifs se situaient dans la zone de métastabilité, ont été mises en observation. Un ordre de grandeur pour les durées de germination des solutions les plus concentrées a pu être relevé ainsi que l'allure des courbes d'évolution. Les cristallisations obtenues dans ces conditions sont exclusivement constituées de calcite.

Les faits expérimentaux dominants sont la mise en évidence de gradients de concentrations verticaux extrêmement importants et la possibilité de persistance en équilibre métastable de solutions comparables à celles qui concourent à l'édification des formations carbonatées, durant des périodes de l'ordre de pluiseurs mois. Pour ces solutions, la vitesse de réponse moyenne de la première chaîne était très nettement inférieure à la vitesse de réponse moyenne de la troisième chaîne. On peut considérer que ce résultat se retrouve pour la quasi totalité des solutions naturelles dont le point représentatif se trouve dans la zone de métastabilité.

b) Etude des cristallisations provoquées par évaporation et chute de la pression partielle de CO_2.

L'analyse théorique succinte du processus d'évaporation que nous avons présenté au début de ce chapitre mettait en cause 2 paramètres principaux : le volume initial de la solution à évaporer et la vitesse d'évaporation. Nous avons essayé de réaliser expérimentalement divers régimes d'évaporation donnant des valeurs assez différentes de ces 2 grandeurs et que l'on peut classer comme suit :

1) faible volume initial — vitesse d'évaporation peu variable et grande ;

2) faible volume initial — vitesse d'évaporation grande au début — très lente en fin d'évaporation ;

3) grand volume initial — vitesse d'évaporation faible.

Evaporations du premier type.

Un verre de montre de 50 mm de diamètre était placé au fond d'un flacon à large col immergé dans un thermostat réglé à 10 ± 0,05°C. Le bouchon du flacon laissait passer 2 tubes pour l'arrivée et le départ des mélanges Air-CO_2 desséchés par passage sur une colonne de Silicagel et dosés au CO_2mètre à barbotage habituel (fig. 81).

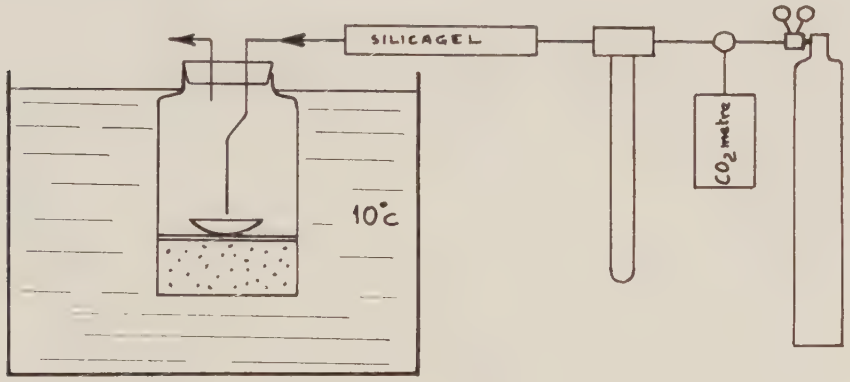


Fig. 81

Le volume initial était de 1 cm³, déposé sur le fond du verre de montre avec une pipette. Le dépôt affectait une forme annulaire, en zones concentriques (*).

Le débit du gaz était réglé de façon à avoir évaporation totale en 6 H. Du fait de la diminution de la surface libre du liquide dans le temps, liée à la concavité du verre de montre, la vitesse d'évaporation était un peu plus grande au début qu'à la fin de l'essai.

(*) Le diamètre de chaque anneau pouvait être rattaché au volume restant lors de son apparition par l'intermédiaire du tableau d'étalonnage ci-dessous relevé au préalable à l'aide d'une micro-burette à 1/100 de cm³.

Diamètre de l'anneau en mm.	30	26	22	18	14
Volume de solution restant en cm³.....	1	0,8	0,5	0,3	0,1

	$P_{CO_2} = 3.10^{-2}$			3.10^{-4}
$[Ca^{++}]$ initial en mg/l de $CaCO_3$	100	200	300	400
Polyé. mal formés	CENT. ▱ ▱ Polyé. MILIEU ▱ ZB PERIPH. ▱ ZB	CENT. ▱ ▭ MILIEU ▱ ZB ▭ PERIPH. ▱ ZB ▭	CENT. ▱ ▭ Polyé. MILIEU ▱ ZB PERIPH. ▱ ZB	CENT. ▱ ▭ Polyé. MILIEU ▱ ZB PERIPH. ▱ ZB
▱ + Polyé. + ZB	CENT. ▱ ▱ ▭ MILIEU ▱ ▱ PERIPH. ▱ ▭ ZB	CENT. ▱ ◭ ▭ MILIEU ▱ ▭ PERIPH. ▱ ZB	CENT. ○ ▱ ◭ ▭ MILIEU ▱ ▭ PERIPH. ▱ ▭ ZB	

LEGENDE

▱ Calcite en rhomboèdres
▱ Associat. de rhomboèdres
◭ Calcite en tétraèdres
Polyé. Calcite en Polyèdres
▱ Faciès Lublinite

○ Valétnite en lentilles
ZB Amorces de cristal biréfringentes

Tab. 82

Nous avons fait 8 séries d'essais correspondant à 4 teneurs initiales en calcium : 100, 200, 300 et 400 mg/l de CO_3Ca et 2 pressions partielles de CO_2 dans le mélange gazeux : 3.10^{-4} et 3.10^{-2} Atm de CO_2.

Cette méthode ne permet évidemment pas de séparer les cristaux apparus dans le sein de la solution et ceux apparus à sa surface libre.

Une exploration radiale du verre de montre au microscope polarisant permet de reconstituer la chronologie des divers dépôts. Les résultats du dépouillement microscopique des divers verres de montre sont donnés dans le tableau 82.

Le dépôt débute toujours (rond le plus externe) par l'apparition de zones biréfringentes aux contours flous, se détachant en lumière non polarisée sur des amas confus de CO_3Ca amorphe. Des rhomboèdres de calcite, résultats vraisemblables d'une évolution plus poussée de ces centres de cristallisation, leur sont associés. L'ensemble a l'aspect de la photo 4, planche 3 et peut s'interpréter comme l'évolution d'un dépôt initial de CO_3Ca amorphe vers de la calcite.

Ces zones biréfringentes disparaissent progressivement quand on s'approche du centre du verre de montre. Elles subsistent plus longtemps et débutent plus tard quand la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère s'élève c'est-à-dire quand la sursaturation initiale décroît.

La calcite que l'on rencontre de plus en plus fournie en progressant vers le centre est constituée par des rhomboèdres (photo1, planche 3) ou par des associations de rhomboèdres (photo 2, planche 3), des faciès polyédriques plus complexes s'y rencontrent aussi occasionnellement.

Deux autres formes de la calcite qui semblent caractéristiques des dépôts superficiels sont aussi présents : les rhomboèdres allongés selon le faciès lublinite et la calcite hémi-rhomboédrique. Ces 2 formes feront l'objet d'une étude plus précise dans le paragraphe consacré aux dépôts superficiels.

Enfin il faut noter que, pour la sursaturation la plus importante, nous avons trouvé au centre du verre de montre des lentilles de vatérite. Cette présence peut être considérée comme l'indice d'une remontée importante de la teneur en calcium en fin de précipitation. Il était intéressant d'essayer d'isoler le système à ce moment là, nous avons procédé, dans ce but, à un deuxième type d'essai.

Evaporation du deuxième type.

Le dispositif général restant le même, les verres de montre ont été remplacés par de petits cristallisoirs de 20 cm^3 dont le diamètre était de 36 mm. Le fond légèrement bombé des cristallisoirs supportait une petite lamelle pour préparations microscopiques. Une autre

lamelle disposée en biais recueillait les cristaux formés au début de l'évaporation (fig. 83).

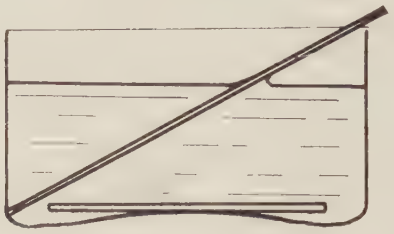


Fig. 83

Le niveau baissant avec le temps, les dernières gouttes d'eau se trouvaient fixées par capillarité entre fond et lamelle de fond. La surface libre diminuant alors brusquement et la lamelle de fond faisant obstacle à la circulation du mélange gazeux, la phase finale de l'opération était considérablement ralentie. Le débit gazeux était réglé pour arriver en 12 H au niveau de la lame de fond à partir d'un volume initial de 2 cm^3. L'évaporation du volume résiduel prenait 3 à 4 jours. Il restait cependant toujours en un ou plusieurs points des taches liquides ultimes dont les dimensions étaient de l'ordre du millimètre et dont l'évaporation n'était pas encore complète après des délais de l'ordre de 15 jours. Ces volumes résiduels peuvent être évalués aux alentours de 10^{-4} cm^3. Leurs vitesses d'évaporation étaient infimes. Notons aussi que la phase finale se trouvait considérablement étalée du fait de son emprisonnement en coin entre fond et lamelle. C'est ainsi qu'un volume résiduel de 1/100 de cm^3 donnait un anneau de 17 mm de diamètre et un volume de 5/1000 de cm^3 un anneau de 14 mm.

Les lamelles de côté ont toujours conduit aux mêmes observations que les précipitations en verres de montre.

Les lamelles de fond, au contraire, ont conduit à des cristallisations originales.

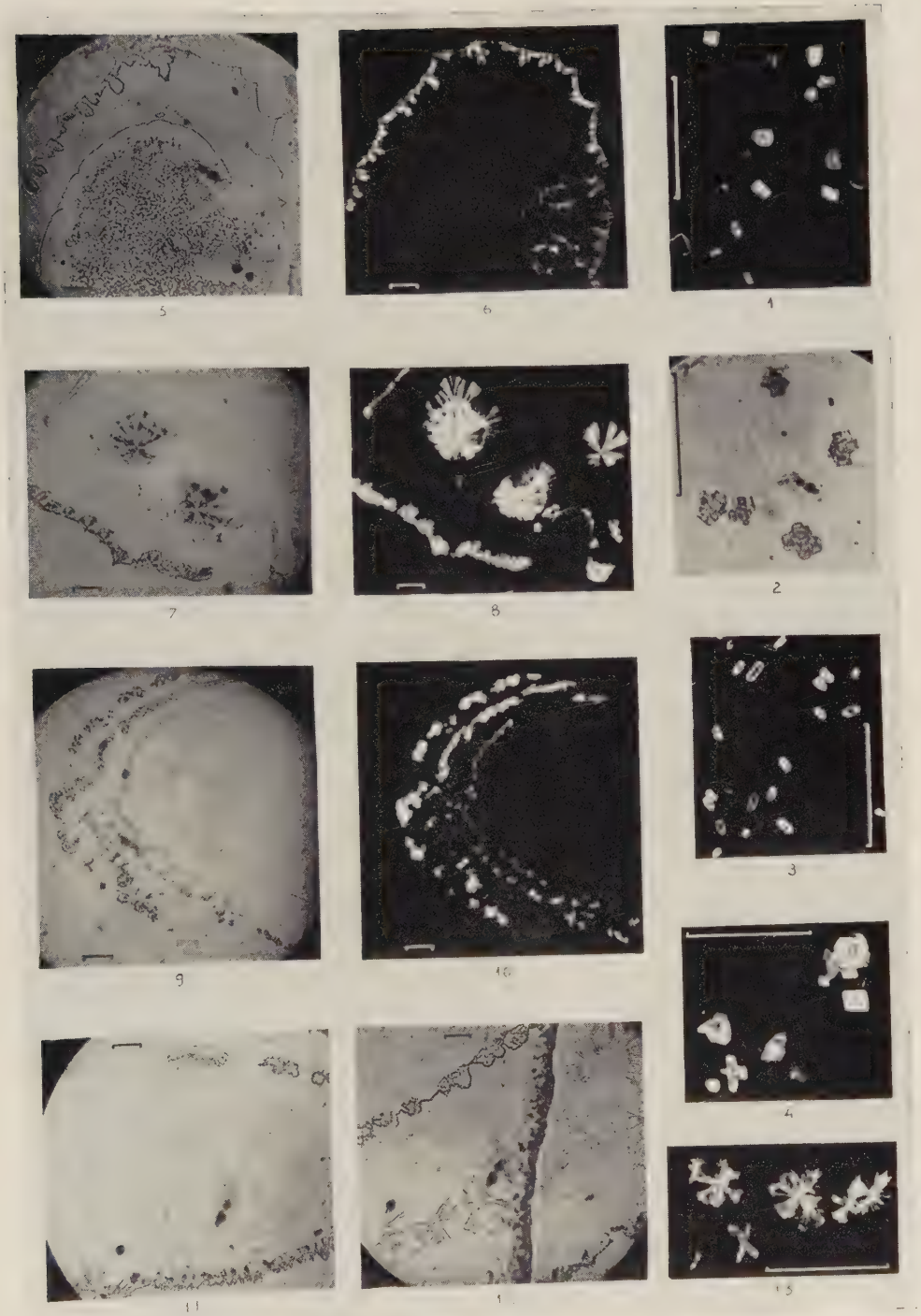
Les cristallisations déposées sur les lamelles de fond se présentaient toujours de façon identique (fig. 84) :

a) entre les limites externes de la plaque et un cercle d'environ 1 cm de diamètre un dépôt très fourni de calcite sous ses différents faciés. Pour la sursaturation maximum, quelques lentilles de vatérite s'y trouvaient mêlées.

b) en deçà, un espace à peu près vide de cristaux.

c) tout près du centre, une ou plusieurs taches de liquides résiduel. L'observation de ces taches et de leur évolution dans le temps s'est révélée extrêmement intéressante.

PLANCHE 3.



Entre repères 100 μ.

Nous avons procédé ici à 12 séries d'essais pour 4 teneurs initiales en CO_3Ca de 100, 200, 300 et 400 mg/l et pour 3 pressions partielles de CO_2 de 3.10^{-4}, 4.10^{-3} et 3.10^{-2} atm. de CO_2.

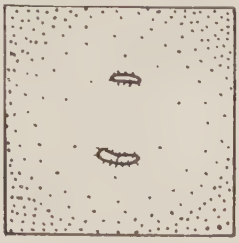


Fig. 84

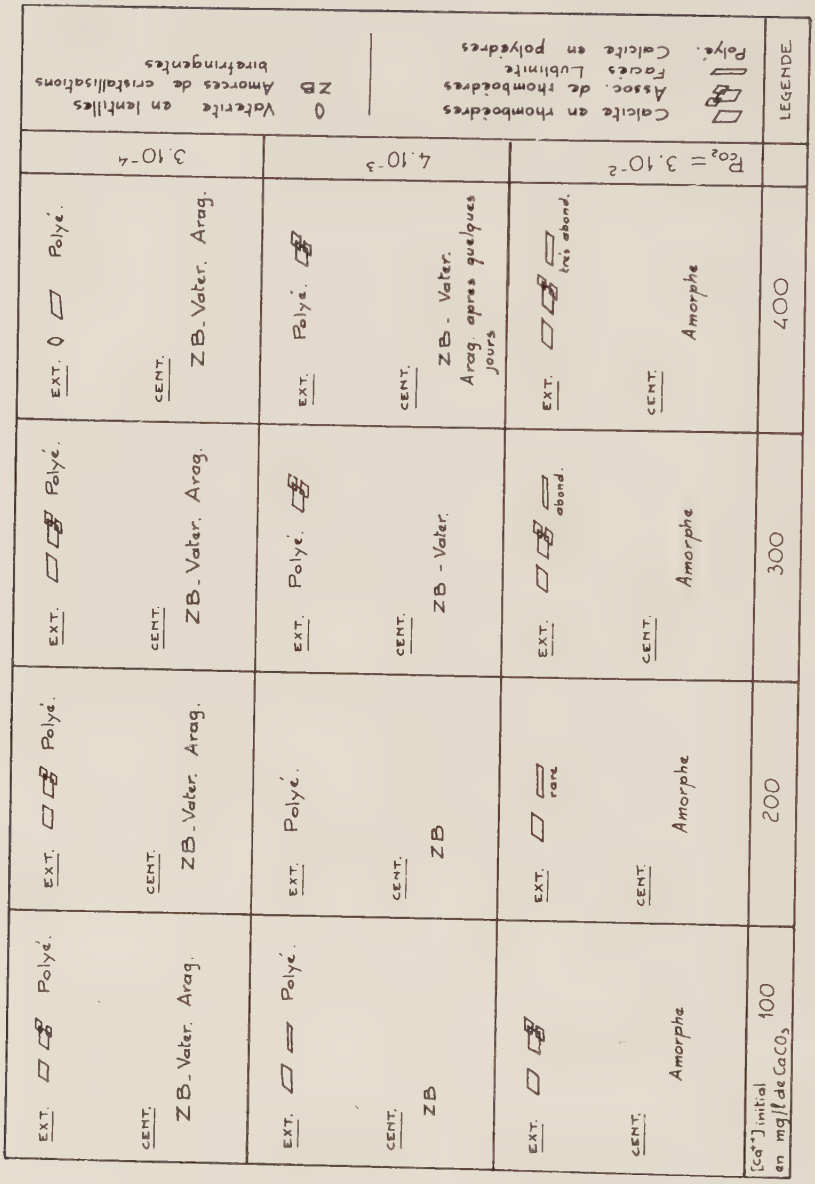
L'ensemble des observations portant sur les lames de fond est rassemblé dans le tableau 85.

Il n'y a rien de particulier à dire sur la calcite. Après l'arrêt momentané de la précipitation, qui correspond à l'espace vide intermédiaire, la précipitation reprend brusquement sous forme d'amas de CO_3Ca « amorphe ». Ce précipité évolue assez rapidement vers une cristallisation qui s'amorce de façon préférentielle à l'interface liquide-gaz, comme en témoignent, par exemple, les photos 5 (Nicols parralèles) et 6 (Nicols croisés) de la planche 4. La première étape de la cristallisation est la vatérite de faciés généralement sphérolithique qui, progressivement, se transforme en aragonite. La série des photos 7 à 12 illustre les étapes de cette transformation.

La photo 13 (faisceaux d'aragonite) est un agrandissement d'une portion de la bordure la plus externe représentée dans son ensemble sur les photos 7 et 8. On suit sur ces photos, de droite à gauche, le passage progressif du liquide résiduel à l'aragonite en aiguilles bien cristallisées, à travers tous les intermédiaires de la suite de transformations en cascade que nous venons de décrire.

Il est intéressant de comparer les processus d'apparition et d'évolution du carbonate amorphe selon les divers sites où il apparait.

1) Il se forme en début d'évaporation, à un moment où la vitesse d'évaporation est maximale, la teneur en calcium élevée et où il ne préexiste aucun germe cristallin, le volume de la solution étant encore grand, aucune augmentation importante de $[Ca^{++}]$ n'est possible sauf peut être à proximité immédiate de la surface. Le gel doit se former en surface et lorsque le niveau baisse la fraction adhérant à la lamelle inclinée se trouve isolée du liquide. Le gel est très rapidement desséché. L'évolution se fait vers la calcite, une fraction non intégralement transformée se trouve fixée par un processus analogue aux phénomènes de « trempe », on le retrouve sous la forme des zones biréfringentes, donnant des teintes de polarisation plates, sans structure apparente.



Tab. 85

2) Il se reforme en fin d'évaporation quand la vitesse de concentration des ions devenant très supérieure à la vitesse de dépôt de la calcite, les concentrations ioniques sont brusquement et fortement accrues.

S'il n'est pas protégé (cas des évaporations en verre de montre) il est très rapidement desséché et ne laisse aucune trace nette.

S'il est protégé et isolé sous une lamelle de fond il demeure plus longtemps au contact du liquide résiduel et l'on voit apparaître la suite de transformation en cascade dont le terme est l'aragonite.

Il est à noter que cette aragonite n'est pas issue directement de germes de cristallisations apparus spontanément dans le liquide. Nous la qualifierons donc de secondaire. Ce type de genèse paraît très général, nous le retrouverons dans les cristallisations superficielles.

Une question se pose : le terme ultime ne devrait-il pas être la calcite, forme thermodynamiquement la plus stable à 10°C, quel que soit le détail de l'évolution subie par le système. Cette notion de stabilité qui a été très finement analysée par Curl [45] mérite quelques précisions.

Si l'on considère les énergies libres de formations pour des macrocristaux indéfinis, celle de la calcite est plus faible que celle de l'aragonite, à 10°C. En ce sens, la calcite est la forme thermodynamiquement stable à cette température.

L'expérience montre cependant que de gros cristaux d'aragonite peuvent subsister fort longtemps au contact de l'eau sans se transformer en calcite, ce qui n'est pas le cas pour la vatérite. En ce sens l'aragonite manifeste donc une certaine stabilité que l'on pourra appeler métastabilité si l'on veut souligner son caractère relatif. Cette métastabilité est paradoxale puisque l'aragonite est plus soluble que la calcite.

L'explication peut-être recherchée avec Curl au niveau d'une stabilité cinétique. En effet la solubilité d'un cristal augmente quand sa taille diminue, elle peut être considérablement augmentée si l'on considère un germe cristallin groupant quelques molécules seulement. Or nous avons vu que la différence des solubilités relevée sur des macro-cristaux n'est pas très grande entre les 2 variétés. Il est donc très possible qu'un macro-cristal d'aragonite soit moins soluble qu'un micro-germe de calcite. Ce qui suffit à expliquer la métastabilité des macro-cristaux d'aragonite au contact d'une solution bicarbonatée puisque une éventuelle transformation en calcite débuterait forcément au niveau d'un micro-germe.

Il est regrettable que la méconnaissance du produit de solubilité de la vatérite ne permette pas de reprendre ce raisonnement entre cette forme et l'aragonite.

Nous avons fait une série d'essais sur des mélanges de bicarbonates de calcium et de magnésium, en conservant un rapport molaire Ca/Mg égal à 1. Les teneurs initiales en carbonate de calcium étaient de 100 et 150 mg/l, les pressions partielles de CO_2 dans les mélanges composant la phase gazeuse : $3\ 10^{-4}$, 10^{-3} et $1{,}5\ 10^{-2}$ Atm de CO_2.

Les vitesses d'évaporations étaient les mêmes que précédemment soit 1 cm^3/6 H, la présence d'une lamelle de fond isolait la fraction ultime.

Selon la pression partielle de CO_2, les cristallisations concentriques déposées sur la lamelle de fond avaient une densité plus ou

moins variable le long d'un rayon, que l'on peut représenter comme sur la fig. 86.

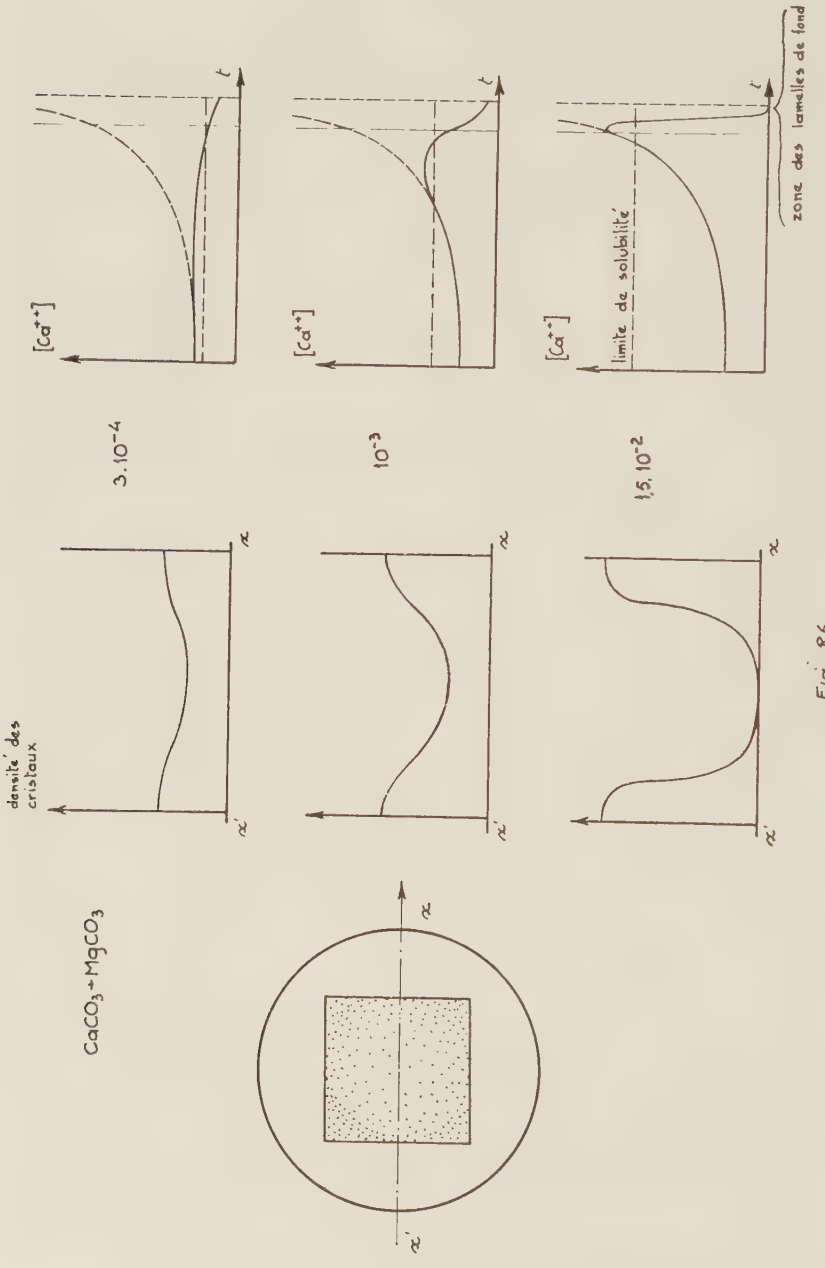


Fig. 86

Le carbonate de Mg intervenait :

— comme un homoïonique, par ses ions CO_3^{--} en diminuant la solubilité du CO_3Ca.

— comme agent « complexant » par ses ions Mg^{--}, en augmentant la solubilité du CO_3Ca.

— comme un sel quelconque en augmentant par ses 2 ions la force ionique de la solution et par conséquent la solubilité du CO_3Ca.

Sans vouloir ébaucher un calcul dont tous les éléments ne nous sont pas connus avec certitude, on peut schématiser l'évolution de $[Ca^{++}]$ dans la solution comme sur la partie droite de la figure 86. La solution la plus vite sursaturée conduit aux vitesses instantanées de dépôt les plus faibles, ce qui explique l'allure des densités de cristaux relevés.

Le dépôt est essentiellement constitué du faciés hexagonal de la calcite déjà rencontré dans les solutions à précipitation rapide étudiées au chapitre 3. Les cristaux sont moins bien formés et la croissance de certains semble inachevée (photo 3 planche 3) mais aucune autre variété cristallographique du CO_3Ca n'est présente.

Le carbonate de magnésium beaucoup plus soluble ne peut précipiter que tout en fin d'évaporation. Au microscope, il apparaît localisé au centre des lamelles, en amas confus et non biréfringents. Il semble que ce précipité soit encore plus lent à cristalliser que le carbonate de calcium.

Evaporation du troisième type.

Nous avons opéré sur des cristallisoirs de 37 mm de diamètre dans lesquels étaient placés initialement 20 cm^3 de solution. Ces petits cristallisoirs étaient regroupés dans de grands cristallisoirs rendus étanches par un couvercle en PVC comprimant un joint de caoutchouc sous l'action d'une fermeture à vis (fig. 87). Un mélange

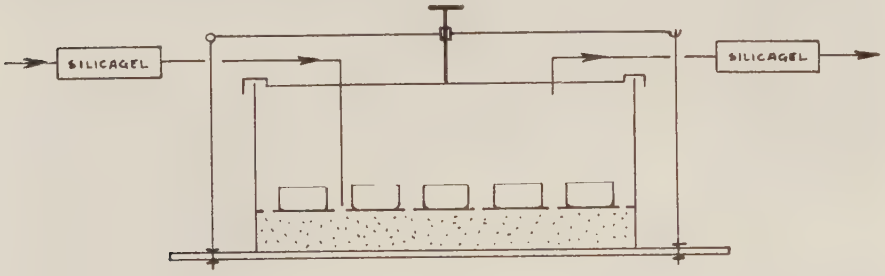


Fig. 87

gazeux Air-CO_2 desséché sur silicagel était admis à y circuler très lentement. La partie inférieure du grand cristallisoir contenait une charge de silicagel. Le montage était installé dans la grotte-labora-

toire de Moulis qui assurait la constance de la température (11 ± 0,5°C).

Nous avons fait des essais pour des teneurs initiales en CO_2 de 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 et 500 mg/l et des pressions partielles de CO_2 de 3.10^{-4}, $1{,}8.10^{-3}$ et $4{,}210^{-3}$ Atm de CO_2. De plus, chaque série d'essais comportait 2 solutions mixtes CO_3Ca et CO_3Mg avec les rapports Mg/Ca = 1 et 0,5 pour des teneurs initiales en CO_3Ca de 150 mg/l.

Chaque petit cristallisoir comportait une plaque de fond et une plaque de côté comme précédemment.

L'évaporation totale des 20 cm^3 de solution demandait environ 3 mois, soit une vitesse moyenne d'évaporation de 0,20 cm^3/jour contre 4 cm^3/jour dans les évaporations précédentes.

Pour les solutions ne contenant que du carbonate de calcium l'examen des plaques de côté montre qu'ici aussi la précipitation débute en surface par l'apparition de CO_3Ca amorphe. Le niveau d'apparition est toujours parfaitement matérialisé sur la plaque de côté (photo 5, planche 4 en lumière polarisée non analysée et photo 6 en lumière polarisée et analysée).

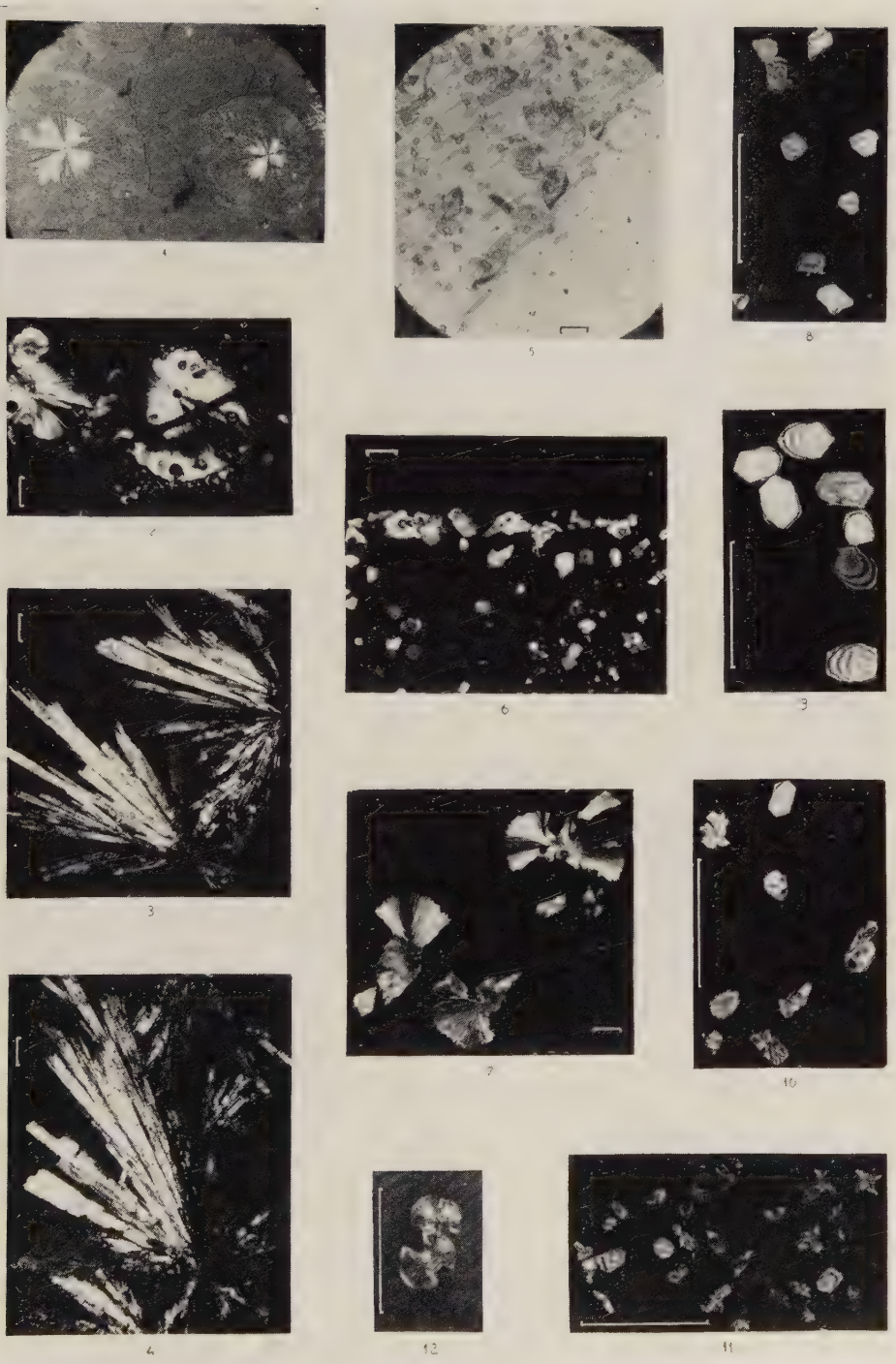
Ce niveau correspond sensiblement au niveau initial pour les solutions à forte sursaturation initiale, il est d'autant plus bas que la solution était initialement peu saturée ou même soussaturée. Par exemple dans le cas d'une teneur initiale en CO_3Ca de 10 mg/l et d'une pression partielle de CO_2 de $1{,}8.10^{-3}$ atm. cette limite est seulement à environ 3 mm du fond (le niveau correspondant à 20 cm^3 s'établit à 16 mm du fond), ce qui correspond sensiblement à l'amorçage du dépôt lorsque le système quitte la plage de métastabilité de la calcite relevée au chapitre 3. Cette observation semble pouvoir se généraliser à l'ensemble des solutions.

Ce précipité initial évolue au contact de l'eau d'abord vers des amorces de cristallisations mal définies comme sur la photo 6 puis vers des sphérolithes de vatérite comme sur la photo 2. Il semble que l'évolution soit plus complète ici que dans le cas des évaporations rapides vues précédemment parce que le CO_3Ca amorphe reste plus longtemps au contact de la solution et que sa fixation par dessèchement total n'intervient que beaucoup plus tardivement. Il faut noter que nous n'avons jamais constaté que l'évolution aille franchement jusqu'à l'aragonite.

La largeur de cette bordure à amas biréfringents est de quelques dixièmes de millimètres. Le reste de la lamelle porte exclusivement de la calcite de faciès très divers, les photos 8 et 9 en donnent des exemples,

Les plaques de fond sont identiques à celles que nous avons décrites pour les évaporations plus rapides. Il ne semble pas qu'il y ait de discontinuités importantes dans les vitesses d'évaporation lorsque le liquide résiduel se confine sous la lamelle. On rencontre en particulier ici de très belles amorces de vatérite sphérolithique com-

PLANCHE 4.



Entre repères 100 μ.

me celles que représente la photo 1 planche 4. Par la suite ces sphérolithes évoluent vers l'aragonite.

En présence de magnésium, les choses se passent différemment. La bordure supérieure initiale est toujours matérialisée sur la lamelle inclinée et le cristallisoir par un dépôt mais, ici, le carbonate de calcium amorphe a totalement disparu au profit de splendides buissons d'aragonite (photos 3 et 4).

Les longues aiguilles qui les composent peuvent avoir plusieurs millimètres de long. Elles rayonnent à partir de centres de cristallisation communs. Ces centres de cristallisation sont exclusivement localisés à la limite initiale air-liquide.

L'importance de ces cristallisations peut sembler paradoxale étant donné l'endroit où elles sont implantées. Nous avons essayé de faire un bilan du CO_3Ca apparu sous cette forme. En partant de 10 cm^3 d'une solution contenant initialement 480 mg/l de CO_3Ca et ayant un rapport Mg/Ca = 0,5, la ceinture d'aragonite recueillie au niveau de la séparation air-liquide initiale représente environ 2 mg sur les 4,8 mg. disponibles dans l'ensemble de la solution. Il semble donc que ces cristallisations doivent continuer à croître longtemps après avoir émergé de la solution en se nourrissant par des remontées capillaires de cette solution. En mélangeant une faible quantité d'un indicateur coloré au système, nous avons d'ailleurs constaté que les cristaux d'aragonite de la bordure supérieure prenaient une coloration intense tranchant très fortement sur les autres cristaux apparus plus bas et incontestablement due à une accumulation consécutive à l'évaporation de la solution.

Il ne subsiste en bordure aucune trace de variété cristallographique autre que l'aragonite et il s'agit selon toute vraisemblance de cristaux apparus directement sous cette forme (aragonite primaire) comme nous en rencontrerons par la suite dans le sein des solutions contenant certains cations.

Plus bas, la lamelle a fixé un dépôt mixte de petits cristaux de calcite et d'aragonite (photos 10 et 11). Les cristaux de calcite à faciès hexagonal sont assez fréquents. Il est aussi fréquent de rencontrer des croissances d'aragonite se faisant à partir d'un cristal de calcite (photo 7 et 12).

La lamelle de fond présente les mêmes cristaux à sa périphérie et au centre un amas de carbonate de magnésium très mal cristallisé, difficilement visible en lumière polarisée et analysée.

Conclusions.

Les solutions pures de carbonate de calcium soumises à une évaporation intense combinée à une chute de la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère susjacente sont le siège de précipitations dont l'évolution, à concentration initiale en CO_3Ca constante, dépend de la vitesse d'évaporation et du volume initial de la solution.

Le dépôt s'amorce quand le système atteint le voisinage des limites de métastabilité de la calcite et de la vatérite, il débute en surface par un précipité de CO_3Ca amorphe. Une partie de ce carbonate

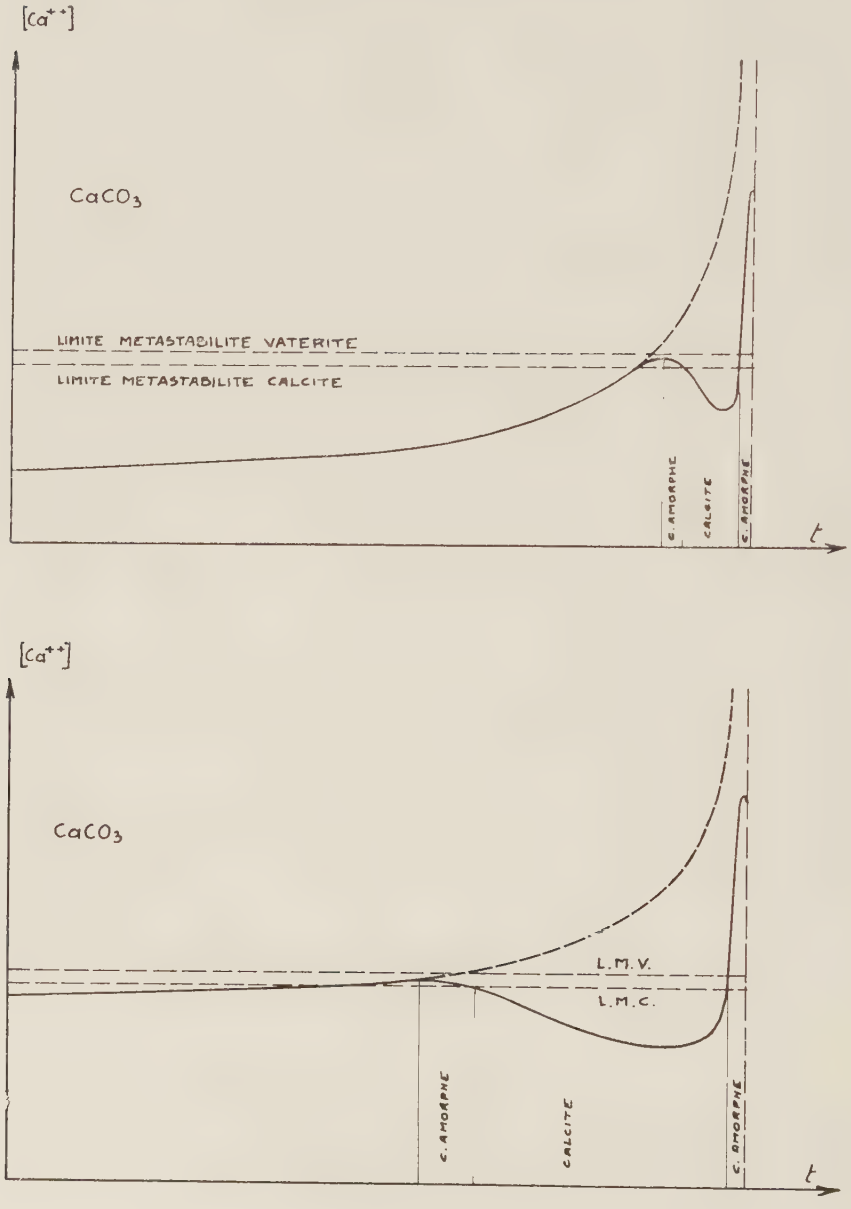


Fig. 88

amorphe se trouve desséché et fixé avant sa complète transformation. Cette transformation se fait vers la calcite et vers la vatérite si la sursaturation est suffisante.

Ces évolutions se font au contact de la solution, elles sont donc d'autant plus avancées que la vitesse d'évaporation est plus lente.

Assez rapidement les germes de calcite apparus orientent le dépôt vers cette forme cristalline qui devient la forme normale et exclusive de la précipitation. Le dépôt devient très important.

En fin d'évaporation une surconcentration de la solution devient possible lorsque la vitesse de concentration devient brusquement très supérieure à la vitesse de dépôt et la précipitation de CO_3Ca amorphe peut à nouveau se réamorcer. Si aucune précaution n'est prise ce carbonate amorphe n'a pas le temps de se transformer. S'il est isolé par le dispositif expérimental et laissé en contact avec un reste de solution il évolue lentement vers la vatérite qui elle-même se transforme en aragonite.

Pour diverses teneurs initiales en CO_3Ca on peut schématiser l'évolution de $[Ca^{++}]$ en fonction du temps comme sur la fig. 88.

En présence de carbonate de magnésium l'évolution cristallographique dépend étroitement de la vitesse d'évaporation. Quand cette vitesse est faible et le volume de la solution important, il se forme en surface des germes d'aragonite directement, sans cristallisation intermédiaire, ces cristaux continuent à être alimentés par capillarité quand le niveau baisse et fixent une fraction très importante du CO_3Ca récupérable de la solution.

Il semble donc que la précipitation s'amorce avant que la solution recoupe les zones de métastabilité. La présence d'un homocationique, dont la concentration croît avec l'évaporation de la solution assure une concentration en Ca^{++}, constamment décroissante dans la solution.

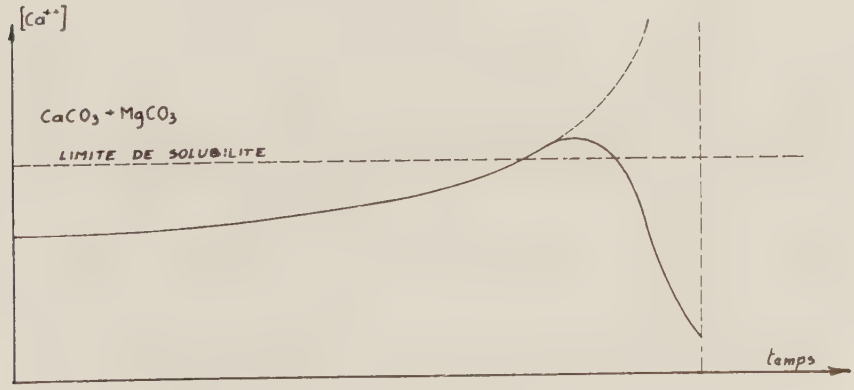


Fig. 89

Le dépôt se poursuit sous forme d'un mélange de calcite et d'aragonite primaire. La phase ultime de l'évaporation ne donne que des résidus sans structures cristallines apparentes de carbonate de magnésium. L'évolution peut être schématisée comme sur la fig. 89.

Si la vitesse d'évaporation est grande, il semble que les germes d'aragonite n'aient pas le temps de se développer et on obtient les cristallisations de calcite à faciès hexagonal déjà signalées au chapitre 3. Ces constatations nous ont conduit à faire une étude de l'influence des ions étrangers au système sur la précipitation du CO_3Ca. étude que nous développerons au paragraphe d).

c) Etude des cristallisations superficielles.

L'expérience montre que, lorsqu'une précipitation de CO_3Ca s'amorce dans une solution sursaturée calme, elle débute toujours à la surface du liquide.

C'est évidemment à la surface du liquide calme que le départ du CO_2 est le plus rapide et que la pression partielle de CO_2 interne décroît le plus rapidement. Dans le cas d'une solution surmontée d'un atmosphère non saturée en vapeur d'eau, c'est aussi le lieu où se produit l'évaporation. Ces raisons font de l'interface liquide-gaz un lieu de cristallisation privilégié qui mérite une étude particulière.

Les cristaux qui apparaissent ici ont la possibilité de croître en partie dans l'air, et on peut alors avoir des transferts de solution remontant par capillarité le long des faces. Il semble que la face inférieure ne soit qu'en partie mouillée ce qui permet au cristal de flotter. Le phénomène est bien connu sous la forme des « calcites flottantes ».

Nous avons essayé de faire une étude systématique de ces cristaux flottants.

Moyens expérimentaux.

Nous avons encore distingué 2 cas : les solutions amenées à précipiter du seul fait d'un départ de CO_2 consécutif à une chute de pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et les solutions soumises à la fois à une évaporation et à une chute de pression partielle de CO_2.

Dans le premier cas, le montage utilisé était celui représenté en figure 90. Un récipient totalement immergé dans un thermostat réglé à 10 ± 0,05°C renfermait un ensemble de 8 cuves en matière plastique (boîtes de lamelles pour préparations microscopiques de format 28 × 32 mm) contenant des solutions de concentrations en CO_3Ca initiales différentes, préparées comme décrit précédemment par barbotage de CO_2 pur sur une suspension de CO_3Ca R.P.

Des mélanges air-CO_2 de teneur en CO_2 connues et saturés en vapeur d'eau à 10°C étaient admis à circuler dans ce récipient de façon à maintenir une atmosphère à pression partielle de CO_2 constante et bien définie.

Périodiquement il était procédé à la collecte des cristaux superficiels en utilisant une lamelle de verre 28×32, les cristaux recueillis étaient séchés rapidement par contact avec du papier Joseph et montés au baume pour examen au microscope polarisant.

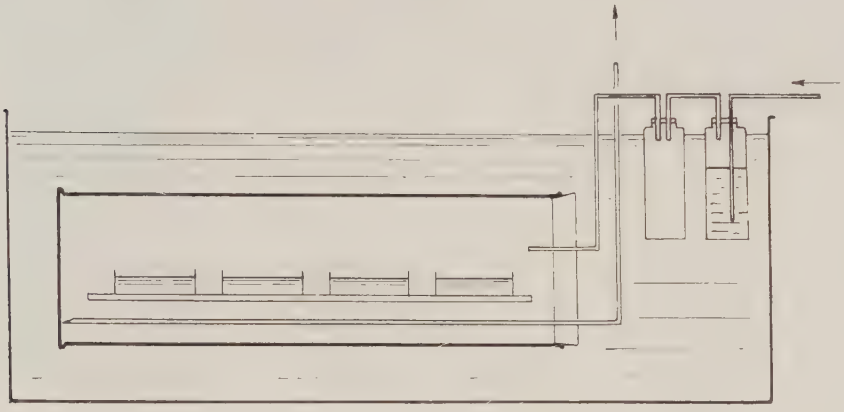


Fig. 90

Le montage utilisé dans le deuxième cas est schématisé en figure 91. La différence essentielle porte sur le remplacement des flacons humidifi-

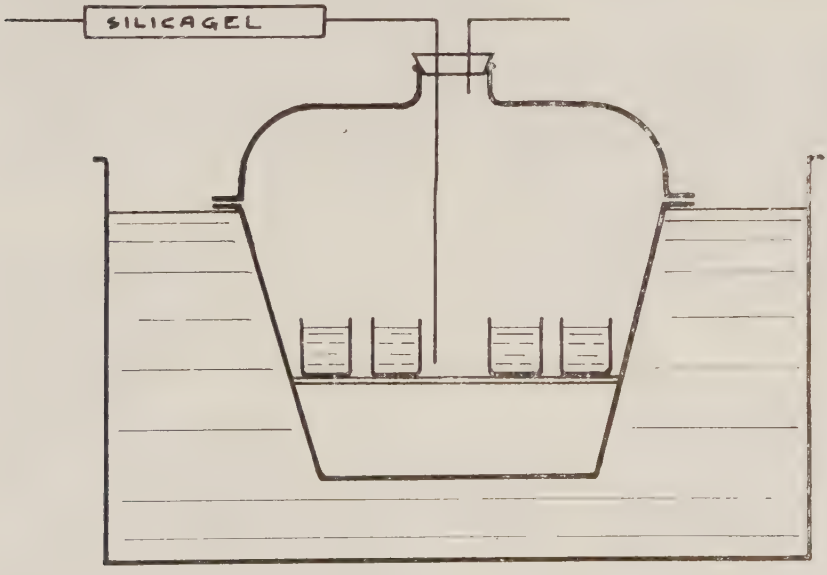


Fig. 91

cateurs par des desséchants à Silicagel. De plus le récipient utilisé était un dessiccateur pour avoir une étanchéité parfaite de la partie immergée dans le thermostat. Pour le reste, montage et mode opératoire étaient identiques.

La plage de sursaturation que nous avons explorée déborde un peu du côté des fortes teneurs initiales en CO_3Ca la plage considérée dans les autres parties de ce mémoire, elle s'étend jusqu'à 1000 mg/l de CO_3Ca. Les limites sont les mêmes en ce qui concerne la pression partielle de CO_2 soit de 3.10^{-4} à 10^{-1} atm de CO_2.

Résultats et discussions.

Comme on pouvait logiquement s'y attendre, les cristallisations superficielles les plus complexes se rencontrent pour les plus fortes sursaturations. Pour une solution de teneur initiale en CO_3Ca de 800 mg/l surmontée d'une atmosphère dont la teneur en CO_2 correspond à 3.10^{-4} atm, l'examen microscopique permet d'identifier :

— de l'aragonite en faisceaux d'aiguilles très fines (planche 5, photos 1 et 2).

— de la vatérite en lentilles, en fleurs et en sphérolithes (planche 5, photos 3, 4, 5 et 10).

— de la calcite en rhomboëdres et en polyëdres plus ou moins bien formés mais aussi en hémi-rhomboèdres, faciès que nous n'avons jamais rencontré ailleurs (planche 5, photos 6 et 7). Si l'atmosphère est sèche il apparait aussi le faciès lublinite constitué de rhomboëdres allongés selon une direction privilégiée (planche 5, photos 8 et 9).

— enfin de petits amas biréfringents, aux contours imprécis, ne se rattachant apparemment à aucune forme géométrique bien définie et qui semblent pouvoir être interprétés comme des amorces de cristallisations intervenant au sein d'un précipité « amorphe » de CO_3Ca.

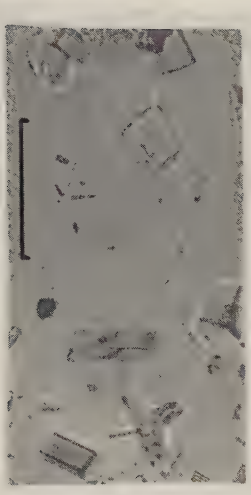
Les rayons X confirment cette interprétation. La figure 92 montre les spectres de diffraction de 2 dépôts superficiels de ce type :

— En haut le dépôt recueilli dès que le voile superficiel est devenu perceptible : le produit à peine cristallisé est à prédominance amorphe, on note cependant des amorces de raies correspondant à la calcite et à la vatérite.

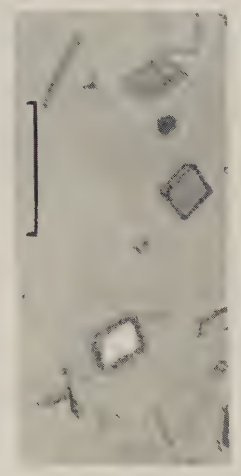
— En bas le dépôt recueilli 24 heures plus tard : les cristallisations ont beaucoup progressé et les raies caractéristiques des 2 variétés précitées sont alors parfaitement nettes.

Ceci suggère une filiation entre le CO_3Ca « amorphe » et les développements de calcite, vatérite et aragonite.

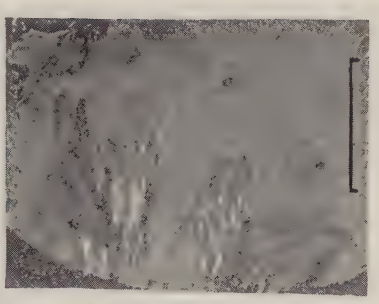
D'autres observations viennent étayer ce point de vue. L'aragonite, en effet, semble le plus souvent se développer aux dépens de la vatérite dont la forme en lentilles se retrouve fréquemment dans la



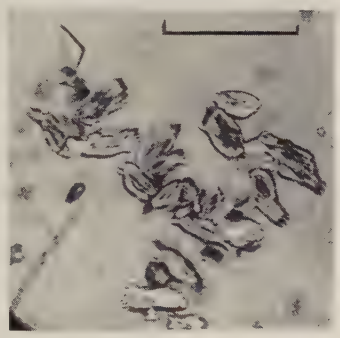
9



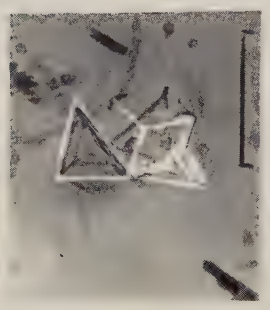
8



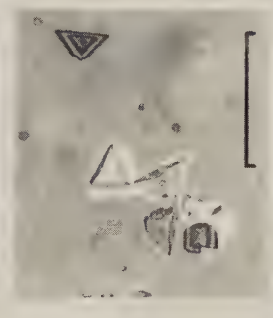
1



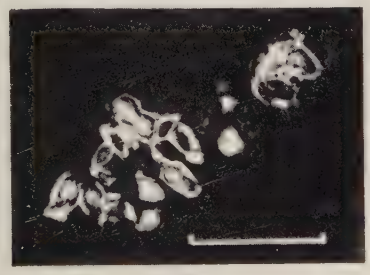
2



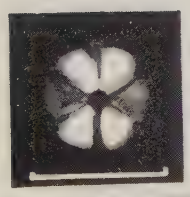
6



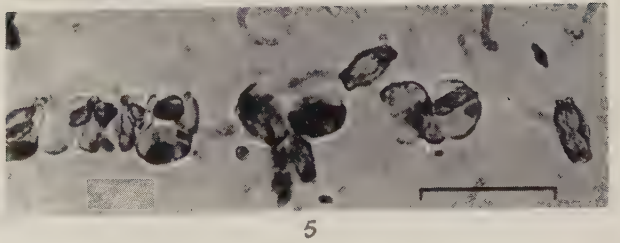
7



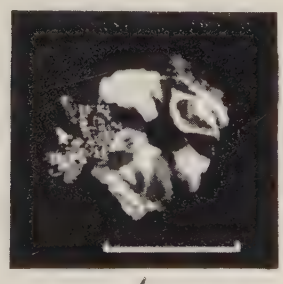
3



10



5



4

Entre repères 50 μ.

partie centrale des faisceaux d'aiguilles. L'observation au microscope laisse l'impression que les aiguilles d'aragonite apparaissent d'abord aux 2 extrémités effilées de la lentille (planche 5, photos 3 et 2)

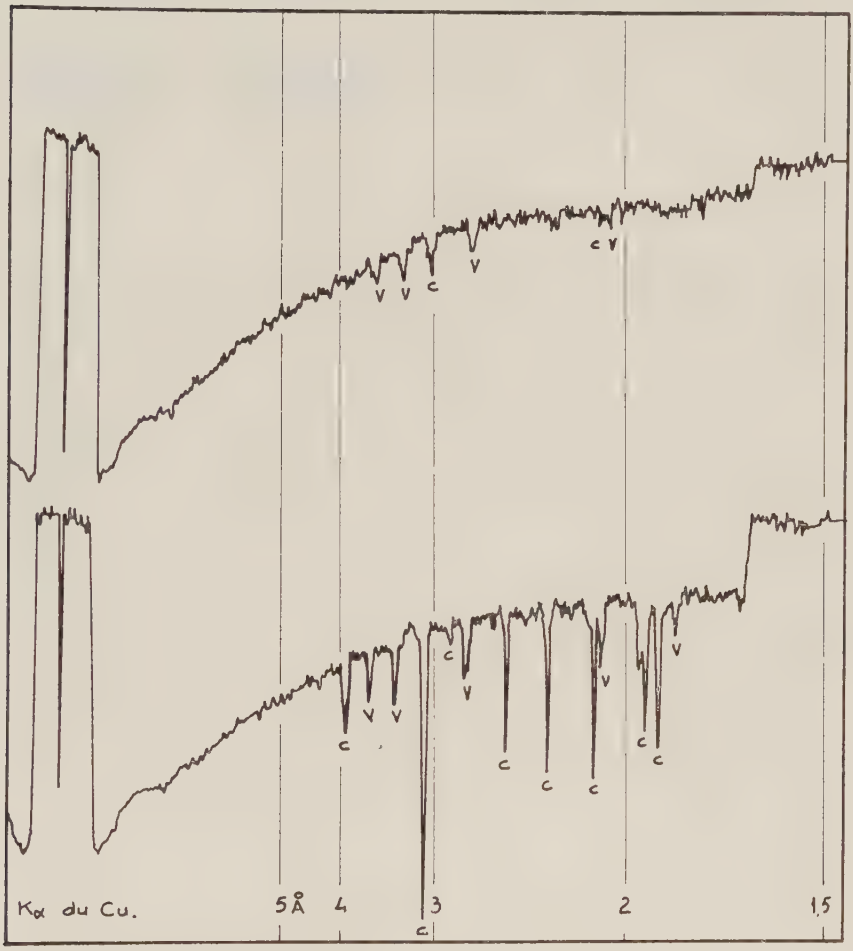


Fig. 92

pour gagner peu à peu tout le cristal qui finit par disparaître complètement (planche 5, photo 1) selon un processus que l'on peut schématiser comme sur la figure 93. Il s'agirait donc d'aragonite secondaire dont la formation résulte de l'instabilité, en milieu aqueux, de la vatérite.

Ces observations concordent très bien avec ce que l'on peut observer dans les résidus finaux d'évaporations rapides qui ont fait l'objet

d'une étude au paragraphe précédent et où ce processus de transformation en cascade :

carbonate « amorphe » ⟶ vatérite ⟶ aragonite

se retrouve intégralement.

Fig. 93

La vatérite est très rarement en belles lentilles intactes dans ce type de précipité, contrairement à ce que l'on obtenait dans les précipitations rapides étudiées au chapitre 3. Ceci peut s'expliquer si l'on remarque que dans l'étude précédente les prélèvements étaient très rapprochés (toutes les demi-heures en moyenne) et que, dans ces conditions, la transformation en aragonite n'avait guère le temps de s'amorcer de façon très apparente. Ici, au contraire, les prélèvements étaient espacés en moyenne de plusieurs jours. Le faciès le plus fréquent est en sphérolithes ou en fleurs (planche 5, photos 4, 5 et 10) et l'on peut vérifier le plus souvent en lumière polarisée mais non analysée que ces formes se détachent sur un fond de carbonate « amorphe ».

Le faciès hemi-rhomboédrique semble résulter de la croissance incomplète d'un rhomboèdre à axe A_3 sensiblement vertical dont seule la moitié inférieure immergée à pu croître normalement.

Le faciès lublinitique de la calcite obtenu dans ces conditions est constitué de rhomboèdres primitifs allongés selon une direction privilégiée. Il ne s'agit donc pas à proprement parler de lublinite telle qu'on la rencontre dans les mondmilchs et dans laquelle le rhomboèdre allongé n'est pratiquement jamais le primitif (Bourguignon et Melon [84]). Nous avons toutefois conservé cette appellation à cause de la parenté des formes et parce qu'elle a déjà été utilisée dans les mêmes conditions par Pobeguin [44].

Ce rhomboèdre primitif allongé s'obtient assez facilement, il n'est pas propre aux cristallisations superficielles, mais il semble que sa fréquence d'apparition soit nettement plus grande dans ce type de précipitations.

Les amas biréfringents, aux formes mal définies, sont en tous points semblables à ceux que l'on a rencontré au début des précipitations par évaporations lentes, en moins développés toutefois. Ils sont toujours associés aux formes cristallographiques définies.

Nous avons cherché à voir si chacune des formes décrites ci-dessus pouvait se rattacher à des conditions de précipitation particulières. Dans ce but, après un certain nombre d'essais d'orientation, nous avons exécuté le programme d'exploration systématique reporté sur la figure 94.

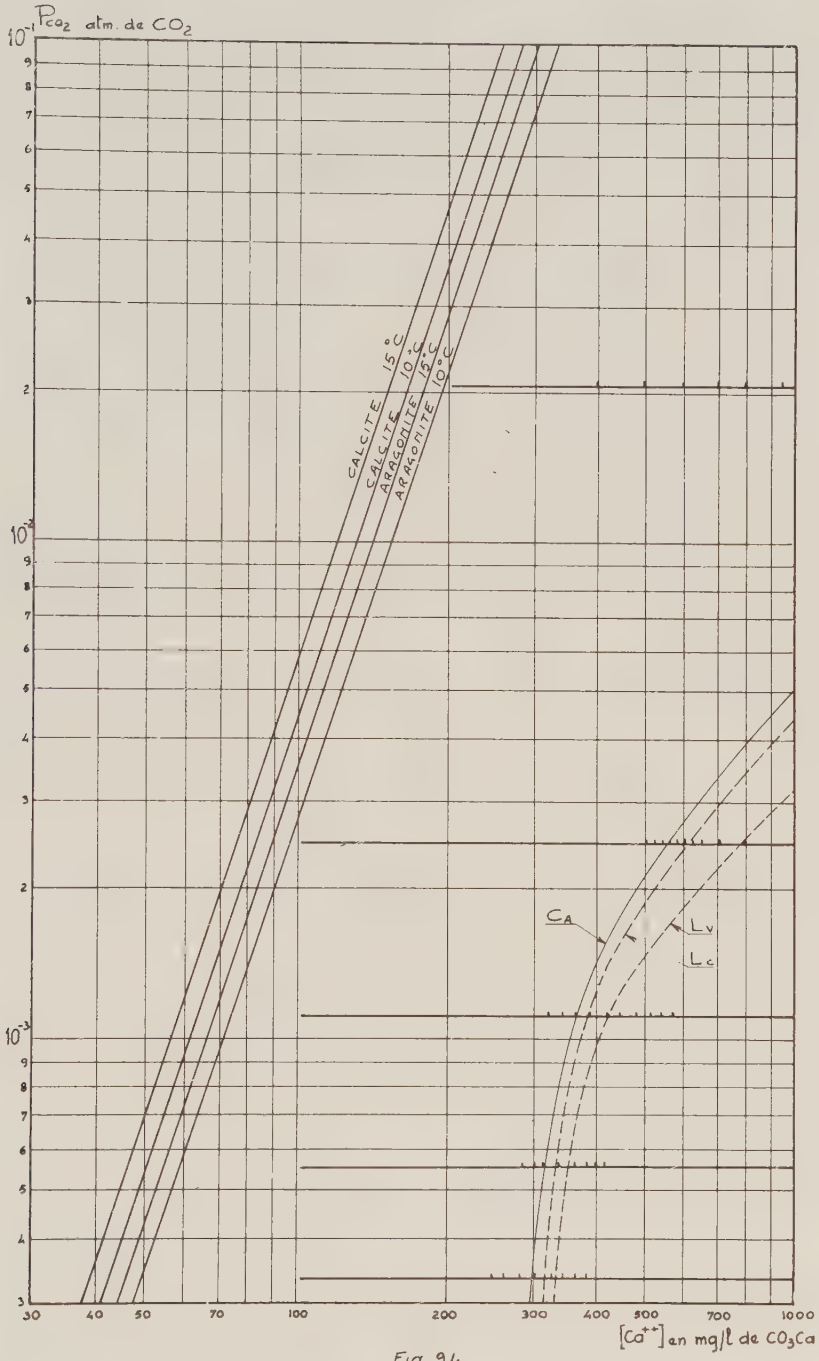

P_{CO_2} atm. de CO_2
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
CALCITE 15°C
CALCITE 10°C
ARAGONITE 15°C
ARAGONITE 10°C
C_A
L_V
L_C
30 40 50 70 100 200 300 400 500 700 1000
$[Ca^{++}]$ en mg/l de CO_3Ca

Fig. 94

Sur ce diagramme, les 2 courbes en pointillés figurent les limites de métastabilité de la calcite et de la vatérite telles qu'elles ont été relevées et définies au chapitre 3 de cette étude (L_v et L_c).

Nous avons constaté tout d'abord que les amas biréfringents ne se rencontraient que dans le domaine de sursaturation situé à droite d'une courbe repérée C_A sur le diagramme n° 94 et avec d'autant plus d'extension que le point de cristallisation était plus à droite de cette courbe.

D'abord associés seulement à la calcite, on les rencontre mêlés à la vatérite et à l'aragonite secondaire lorsque le point figuratif initial de la solution se déplace vers la droite au voisinage de L_v.

Dans la région située entre C_A et les courbes de saturation, la seule forme qui apparait est la calcite, en cristaux peu nombreux, pouvant devenir très gros si on leur en laisse le temps. Les formes cristallines sont identiques à celles qui ont été décrites au premier paragraphe de ce chapitre, à propos des dépôts obtenus avec les solutions évoluant lentement par perte de CO_2.

Il est important de signaler que les cristaux recueillis sur une lamelle placée au fond des cuves où se produit la cristallisation et par conséquent formés au sein du liquide, ont toujours donné exclusivement de la calcite en rhomboèdres ou en polyèdres, quelle que soit la sursaturation de la solution et la variété des formes cristallines recueillies en surface.

Il semble donc bien que l'apparition éventuelle en surface de CO_3Ca « amorphe », de la vatérite et, par voie de conséquence, de l'aragonite, soit liée à une vitesse d'évolution de la solution localement beaucoup plus élevée que dans le reste du liquide, imposant à la couche superficielle des conditions d'évolution comparables à celles que l'on obtenait au chapitre 3 par barbotage d'un courant gazeux.

La concordance des domaines d'apparition de ces formes avec ceux qui ont été relevés au chapitre 3 est trop bonne pour être fortuite.

Il est assez délicat d'analyser l'évolution des divers paramètres dans la couche de liquide la plus superficielle où toute mesure est évidemment impossible. Il semble cependant possible d'admettre que, dans un milieu liquide parfaitement immobile et en équilibre thermique, il n'y a pratiquement pas de courants de convection et que les seules migrations d'ions possibles le sont par diffusion. La surface étant une limite sans réalité physique on peut considérer une couche de liquide dont l'épaisseur corresponde à celle d'un cristal flottant soit de l'ordre de quelques microns.

Dans cette « couche superficielle », toute variation de pression partielle de CO_2 régnant au-dessus de la solution doit se traduire de façon quasi instantanée par un réajustement des teneurs en CO_2 dissous, limité seulement par la suite par le transit des molécules de CO_2 en provenance des couches plus profondes, à mesure que celles-ci sont atteintes par le front de dépression. Le contrôle cinétique

de la chaîne totale des équilibres doit être assuré par la troisième chaîne. Les conditions de dépôt dans cette couche doivent être très voisines de celles dans lesquelles se produisent les précipitations les plus rapides étudiées au chapitre 3. La différence essentielle est que la couche superficielle n'est pas agitée ce qui rend possible l'accumulation de CO_3Ca « amorphe » que l'on retrouve donc ici, alors qu'il n'était pas perceptible dans les milieux fortement brassés. Sa cristallisation au contact de l'eau amorce l'apparition en cascade des formes de plus en plus stables thermodynamiquement.

Il est vraisemblable que la teneur en Ca^{++} doit chuter très rapidement dans la fraction liquide de la couche superficielle, appauvrissement compensé par la diffusion vers le haut des ions Ca^{++} plus profonds mais qui doit tout de même apporter assez rapidement une limitation sensible aux précipitations superficielles. Les décrochements constatés sur les mesures de résistivités dont il a été question au paragraphe a) de ce chapitre confirment ce point de vue.

Cet appauvrissement en ions Ca^{++} est compensé dans le cas où la chute de pression partielle de CO_2 est accompagnée d'une évaporation. Si cette évaporation est très rapide, on peut même, peut être, avoir une augmentation de $[Ca^{++}]$ dans la couche superficielle. Cependant les phénomènes thermiques liés à l'évaporation doivent alors induire des micro-courants de convection tendant à homogénéiser la solution.

L'expérience montre, dans ces cas-là, une nette extension des dépôts « amorphes », comme nous l'avons vu au paragraphe b) à propos des évaporations lentes.

Il convient de noter toutefois que les courbes relevées n'ont qu'une valeur indicative, il serait plus juste de parler de zones limites que de courbes limites.

Un programme d'exploration systématique à peu près identique a été réalisé avec des atmosphères sèches. Nous avons retrouvé les mêmes formes cristallines, plus rapidement et plus abondamment.

Il n'était évidemment plus question de relever des limites de domaines de cristallisation puisque l'appoint de sursaturation causé par l'évaporation était impossible à évaluer mais, plutôt, de voir dans quelle mesure l'évaporation influerait sur l'apparition du faciès lublinite.

Les résultats ont été seulement qualitatifs. Nous avons constaté que l'évaporation favorisait nettement l'allongement des rhomboèdres primitifs de calcite dans les cristallisations superficielles. La proportion de rhomboèdres allongés est cependant toujours demeurée très faible et le rapport longueur/largeur sans commune mesure avec ce que l'on peut observer dans certains échantillons de mondmilchs bien cristallisés.

L'observation fréquente de plusieurs rhomboèdres allongés, groupés à partir d'un point de début de cristallisation commun (photo 9) conduit à se demander s'il ne s'agirait pas de cristaux ayant poussé entièrement dans l'air à partir d'un cristal-flotteur, nourris par une

remontée capillaire de solution déjà nettement appauvrie en calcium.

L'allongement pourrait provenir de la dissymétrie d'alimentation si l'appauvrissement ne permettait pas un accroissement sensible des cotés mais seulement un dépôt en bout après une évaporation plus poussée.

Ce type de lublinite se retrouve dans toutes les cristallisations qui ont été obtenues par évaporation, toujours en très faible proportion et très peu allongée. Notre sentiment est que la formation de la lublinite rencontrée dans les mondmilchs n'a aucun rapport avec elle.

Conclusions.

Les précipitations de surface sont considérablement plus rapides que les précipitations internes. L'allure de précipitation est certainement réglée par la cinétique de la troisième chaîne comme cela était le cas dans les précipitations étudiées au chapitre 3. On retrouve donc les mêmes formes cristallines et les domaines de cristallisation qui leur correspondent sont pratiquement équivalents. Cependant, du fait du calme du milieu, la présence de CO_3Ca « amorphe » qui n'avait pu être mise en évidence dans les essais décrits au chapitre 3, se manifeste ici sans équivoque. Les conditions de prélèvement étant différentes, les premières cristallisations apparues ont eu le temps d'évoluer et il est possible de reconstituer un cycle de recristallisations en cascade qui aboutit à la formation d'aragonite que nous proposons d'appeler secondaire en raison de sa genèse indirecte.

Un faciès particulier de la calcite, en hémi-rhomboèdres, a été rencontré dans les formations superficielles.

Il a été reconnu que des possibilités d'évaporation du milieu favorisait l'allongement de certains rhomboèdres primitifs de calcite donnant un faciès voisin de la lublinite. Il semble toutefois douteux de pouvoir rattacher la genèse des mondmilchs lublinitiques à un processus de ce type.

d) Influence des ions étrangers sur la cinétique des précipitations de CO_3Ca.

Données bibliographiques.

De nombreux auteurs se sont interrogés sur les rapports existant entre la présence d'ions étrangers dans le milieu réactionnel et la forme cristallographique du carbonate de calcium précipité.

C'est ainsi que Gèze et Pobeguin [60] notent l'association fréquente de l'aragonite et des sels de magnésium dans certaines formations souterraines.

Murray [43] recherche une corrélation entre la présence d'ions étrangers dans l'eau d'alimentation des formations carbonatées et

la fréquence d'apparition de l'aragonite. Il constate en particulier que lorsque le rapport Mg/Ca croît l'aragonite se fait plus fréquente. Aucune corrélation nette n'apparait avec d'autres ions, évidemment beaucoup plus rares dans la nature. Les mesures que nous avons faites sur les concrétions de la grotte de Moulis (Ariège) [88], exceptionnellement riche en aragonite, nous ont montré que les eaux d'alimentation recueillies dans cette cavité avaient un rapport molaire Mg/Ca particulièrement élevé et croissant de 0,6 à 1,2 de l'entrée vers l'intérieur. Toutefois les eaux alimentant formations aragonitiques pures et formations calcitiques pures se sont révélées absolument identiques quant à leur composition chimique. Ces résultats qui portent sur environ 400 prélèvements peuvent être considérés comme significatifs.

Si le magnésium paraît donc, statistiquement, jouer un rôle favorisant dans l'orientation du dépôt vers l'aragonite, sa seule présence n'est pas déterminante et le problème demande a être reconsidéré.

La position privilégiée de l'ion Ca^{++} dans le tableau de classement des cations divalents par rayons ioniques croissants, (c.f. tableau 105) n'a pas échappé à certains auteurs qui ont essayé de lier l'orientation vers la calcite ou l'aragonite à la présence dans la maille de cations étrangers dont le carbonate est isomorphe de l'une ou l'autre forme. Avec le magnésium on aboutit immédiatement à une incompatibilité puisque son carbonate est isomorphe de la calcite et qu'il semble favoriser l'apparition d'aragonite.

Murray [43] qui a fait une série d'analyse de dépôts de carbonate de calcium signale d'ailleurs que le magnésium est très fréquemment présent dans la calcite mais très rarement dans l'aragonite.

Fisher [85] cite les résultats de dosages faits par différents auteurs sur l'aragonite et que l'on peut résumer dans le tableau ci-dessous :

Tableau 95.

Sr^{++}.....	0,03 à 3,3 %	(21 analyses)
Pb^{++}.....	0,09 à 3,2 %	(4 analyses)
Ba^{++}.....	6.10^{-4} à 0,5 %	(9 analyses)
Mg^{++}.....	6.10^{-3} à 0,91 %	(8 analyses)
Mn^{++}.....	2.10^{-4} à 0,46 %	(6 analyses)
Fe^{++}	10^{-3} à $7,7.10^{-2}$ %	(5 analyses)
Na^{+}.....	0,23 %	(1 analyse)
Cu^{++}	0,01 %	(1 analyse)
Zn^{++}	0,10 %	(1 analyse)
K^{+}	0,5 %	(1 analyse)

Il précise que la calcite contient, en général, nettement plus de magnésium et moins de strontium, barium et plomb que l'aragonite. Ce qui rejoint les conclusions de Murray.

Pobeguin [44] enfin, a étudié le problème sous l'angle des précipitations de CO_3Ca provoquées dans les organismes vivants. En recher-

chant par spectrographie d'émission un certain nombre d'éléments dans des calcaires d'origine biologique, tant dans le règne animal que dans le règne végétal, cet auteur a été amené à penser que la présence éventuelle de magnésium ou de strontium dans certaines formations était beaucoup plus une conséquence qu'une cause de leur orientation vers l'une ou l'autre forme cristallographique, la calcite entraînant préférentiellement le carbonate de magnésium qui lui est isomorphe et l'aragonite le carbonate de strontium pour la même raison. Il semble bien que cette conclusion puisse être étendue à tous les cations divalents dont la présence a été reconnue dans les carbonates de calcium naturels et qu'elle cadre parfaitement avec les résultats d'analyses donnés plus haut.

Cet ensemble d'observations sur les précipités obtenus ne débouchant sur aucune conclusion capable d'éclairer le mécanisme d'orientation lui-même, il convenait de reprendre le problème, non plus sous l'angle du produit formé, mais sous l'angle de la composition chimique de la solution à partir de laquelle le précipité se forme. Des études dans ce sens ont été faites par Murray [43] et surtout par Kitano et ses collaborateurs [79 à 82] qui ont étudié systématiquement l'influence de divers ions étrangers présents dans des milieux réactionnels synthétiques sur le déterminisme calcite-aragonite.

Pour Murray l'ion sulfate est sans action. Par contre le strontium et le plomb favoriseraient l'apparition d'aragonite, comme le magnésium.

Des résultats importants ont été acquis par Kitano et ses collaborateurs qui ont confirmé les résultats antérieurs et solidement établi que la précipitation d'aragonite pouvait être liée à la présence d'un excès d'ions magnésium. Toutefois ces travaux, qui ont été menés en vue de l'étude des précipitations des carbonates de calcium dans l'eau de mer, s'enlisent un peu dans l'étude systématique de l'influence des multiples constituants d'un milieu réactionnel aussi complexe et manquent de hauteur de vue pour dégager les phénomènes essentiels au niveau de l'interprétation.

Nous avons cherché, de notre côté, à voir si l'on ne pouvait pas donner à ces résultats une interprétation cinétique qui puisse entrer dans le cadre de nos études sur les vitesses de précipitation. C'était, en somme, essayer de vérifier une hypothèse déjà avancée par Curl [45] et selon laquelle c'est à une modification des vitesses relatives de germination et de croissance des germes cristallins que serait due l'apparition d'aragonite en présence d'ions étrangers.

Cette étude étant avant tout comparative, nous avons souvent opéré sur des solutions plus concentrées que les solutions rencontrées dans la nature et à la température ambiante plutôt qu'à 10°C. Le processus opératoire s'en trouvait simplifié et l'évolution des précipités était alors plus rapide. Ceci ne change rien aux conclusions que l'on peut en tirer.

1) *Essais de précipitations par évaporation et chute de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse.*

MOYENS EXPÉRIMENTAUX.

Nous avons utilisé des solutions mères de bicarbonate de Calcium préparées selon la méthode habituelle et placées dans des béchers de 100 cm^3. Selon le cas ces béchers étaient abondonnés sur une paillasse à la température ambiante ou placés dans un thermostat à 10°C. Dans ce dernier cas l'atmosphère surmontant les solutions recevait un enrichissement momentané de CO_2 pur pour bloquer la précipitation avant que la température de 10°C ne soit atteinte. Le sel dont on voulait étudier l'action était ajouté sous forme solide.

Une lamelle de verre soigneusement nettoyée était placée à plat au fond du bécher. Son rôle était de recueillir les cristaux formés au sein de la solution.

Tous les jours au début, tous les 2 ou 3 jours ensuite, la couche de cristaux superficielle apparue était collectée sur une autre lamelle, séchée rapidement par contact avec un papier filtre et montée au baume sur une lame porte-objet.

La surface libre de la solution soigneusement débarrassée de tous les cristaux on changeait aussi la lamelle de fond qui était immédiatement séchée et montée dans les mêmes conditions.

La teneur en calcium était titrée, sur un prélèvement de 1 cm^3 fait au centre de la solution, par la méthode complexométrique déjà décrite.

L'indicateur de virage était le Noir Eriochrome T lorsque le cation étranger n'était pas susceptible d'interférer avec l'ion calcium, le HHSNN en présence de magnésium où cette interférence se produisait. Dans ce dernier cas le prélèvement de 1 cm^3 était étendu à 50 cm^3 avec de l'eau permutée, additionné d'une goutte d'une solution contenant de la gélatine et une faible quantité de CNK destiné à éviter le blocage de l'indicateur par d'éventuelles traces de cations lourds et il recevait une pastille de soude pour relever son pH vers 12. Quelques instants plus tard le HHSNN était ajouté sous forme d'un mélange avec ClNa solide dans la proportion de 1 à 100. Le titrage était fait rapidement. En respectant parfaitement ce protocole les résultats ont été excellents même en présence de grandes quantités de magnésium, comme l'ont prouvé les essais faits avec des solutions témoins. Le virage est toutefois un peu moins net qu'avec le Noir Eriochrome T.

Le précipité était identifié au microscope polarisant selon les critères habituels. Dans les cas douteux nous avons fait faire, des diagrammes de diffraction aux rayons X. Lorsqu'il s'agissait d'un mélange calcite-aragonite les proportions relatives de ces 2 constituants étaient appréciées à l'œil après examen de toute la surface de la lame. Cette donnée n'a donc qu'une valeur indicative.

Nous avons tout d'abord consacré 3 séries d'expériences à l'ion magnésium en raison de son importance toute particulière dans les eaux souterraines ou dans les eaux de mer.

Deux de ces essais ont été conduits à la température ambiante soit sensiblement 20 $\pm$ 2°C.

Nous avons donc étudié l'effet d'additions de sulfate et de chlorure de magnésium en doses croissantes sur la précipitation d'une solution de bicarbonates de calcium de teneur initiale 740 mg/l de CO_3Ca.

Chaque essai comprenait 6 béchers : 1 solution témoin et 5 solutions contenant de 0,10 g/l à 10 g/l de SO_4Mg, 7 H_2O ou de Cl_2Mg, 6 H_2O.

Quelques heures (4 à 5) après la préparation des solutions les premiers cristaux étaient apparents à la surface des solutions. La tache qu'ils formaient était assez importante dans la solution témoin, insignifiante dans la solution la plus riche en magnésium et croissait régulièrement pour les teneurs intermédiaires. Cette souche cristalline superficielle est constituée exclusivement de calcite en cristaux polyédriques (photos 1 et 2 de la planche 6). Quelques rhomboèdres et quelques cristaux présentant le faciès lublinite y sont associés dans la solution à 0,3 g/l. La solution à 0,1 g/l présente les mêmes formes avec en plus quelques très rares lentilles de vatérite indice d'une précipitation superficielle rapide. La solution témoin porte des rhomboèdres et des cristaux à faciès lublinitique, des cristaux de calcite hémi-rhomboédriques analogues à ceux que nous avons vu dans l'étude de la couche superficielle, des amas biréfringents aux contours mal définis et des lentilles de vatérite, cette dernière forme amorçant déjà une transformation en aragonite dont l'aspect est celui de la photo 3 planche 6.

Après 24 H la couche superficielle recouvre les 3/4 de la surface libre de la solution témoin et seulement 1/20 de la surface libre de la solution à 10 g/l de chlorure de magnésium. Un dépôt très franc est visible sur le fond et sur les parois de la solution témoin, aucun dépôt n'est visible au fond de la solution à 10 g/l.

L'aspect des autres solutions est intermédiaire et la progression de l'importance des 2 types de dépôt suit très exactement la décroissance de la teneur en magnésium.

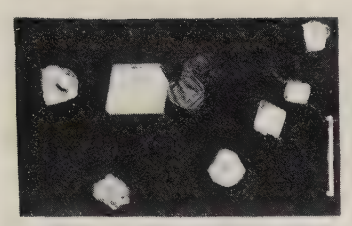
La couche cristalline superficielle de la solution témoin est constituée d'environ 30 % de calcite en rhomboèdres bien formés et de 70 % d'amas assez confus où les faisceaux d'aragonite provenant de la transformation des lentilles de vatérite se mêlent à des lentilles presque intactes et à des amas biréfringents en cours de cristallisation. C'est, en plus fourni puisqu'on est à 20°C et non plus à 10°, l'aspect type des cristallisations superficielles décrites au paragraphe précédent.

Les couches cristallines superficielles des solutions à 3 et 10 g/l sont constituées d'aragonite pure en aiguilles très fournies, ayant toutes les caractéristiques de cristaux de néoformation et non plus dérivés d'une transformation au contact de l'eau d'un précipité initial de vatérite. L'aspect est celui de la photo 5 de la planche 6. Ce précipité a été identifié aux rayons X.

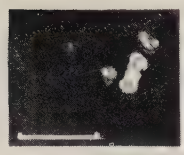
Les couches cristallines superficielles des solutions de teneurs intermédiaires montrent ces mêmes cristaux d'aragonite associés à des quantités croissantes de calcite en gros polyèdres à mesure que la teneur en magnésium diminue. L'aspect est celui de la photo 4 de la planche 6.

Les cristaux recueillis au fond de la solution témoin sont constitués exclusivement de calcite (photo 6 — planche 6).

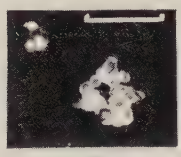
Les rares cristaux recueillis au fond de la solution à 10 g/l sont constitués d'aragonite pure en fuseaux très effilés (photos 8 et 9 — planche 6) à extinction droite et disparition totale dans le baume en lumière polarisée et non analysée. Il est assez fréquent d'observer un faciès de macle en croix (fig. 96 et photo 8, en haut, au centre). Ces cristaux ne peuvent pas être confondus avec les lentilles de vatérite pour lesquelles, en particulier, la disparition dans le baume en lumière polarisée et non analysée



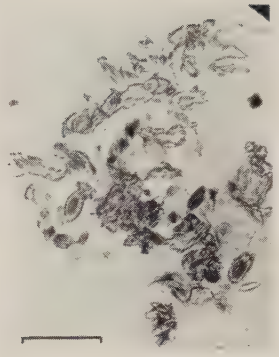
6



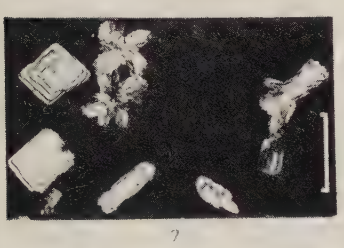
1



2



3

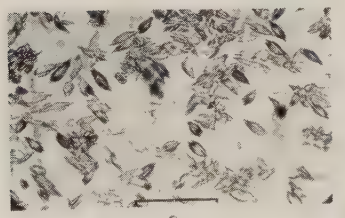


7

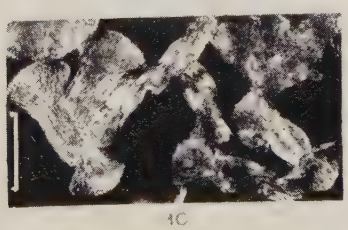
5

4

8

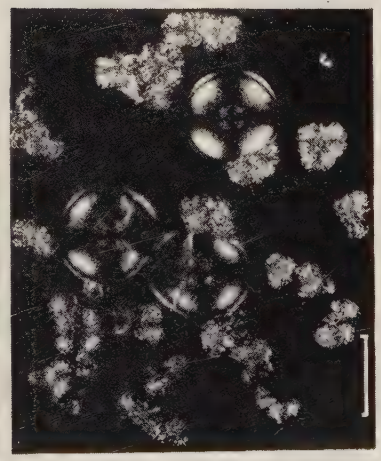


9



10

11



12

Entre repères 50 μ.

ne se produit jamais et, ils sont incontestablement de primo-formation. Les rayons X ont confirmé ces déterminations microscopiques.

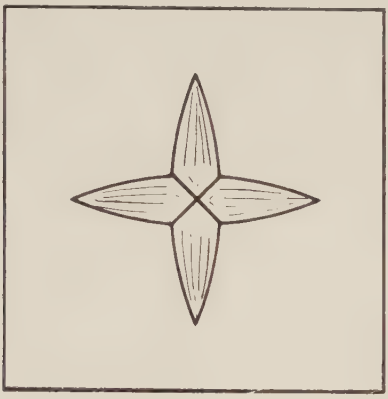


Fig. 96

Pour les teneurs intermédiaires le précipité recueilli au fond est constitué d'un mélange de calcite et d'aragonite en bouquets dont certains semblent pousser sur des rhomboèdres de calcite (photo 7 — planche 6).

Dans les jours qui suivent, l'importance du dépôt superficiel qui se reforme chaque jour décroit d'abord toujours régulièrement de la solution témoin à la solution à teneur maximale en magnésium puis cette tendance s'inverse et après 5 ou 6 jours la couche superficielle des solutions magnésiennes croît avec cette teneur en magnésium. Ce dépôt cesse de se reformer après une quinzaine de jours.

Le dépôt de fond devient brusquement très important pour les solutions les plus riches en magnésium après 3 à 4 jours. Il est assez curieux de constater que le précipité semble se fixer sélectivement sur la lamelle-piège où sa densité est beaucoup plus élevée que sur le fond du bécher (photos 8 et 9 — planche 6).

Les dépôts de fond des solutions les plus pauvres et de la solution témoin semblent plus réguliers.

Résultats et discussions.

Jusqu'à la fin de la précipitation le dépôt de fond est constitué de calcite pure dans la solution témoin et d'aragonite pure dans les solutions à 3 et 10 g/l de sels de magnésium. Après une dizaine de jours le précipité de fond de ces dernières solutions a évolué si on ne l'enlève pas totalement et il est alors constitué de faisceaux d'aiguilles très touffus comme sur la photo 10. Il est fréquent que les aiguilles s'étendent sur 360° autour d'un centre commun de cristallisation et constituent un énorme amas en rosace (coin supérieur gauche de la photo 10).

Pour les solutions à teneurs intermédiaires le précipité reste toujours constitué d'un mélange des 2 variétés. Cependant leurs proportions relatives varient selon la teneur en magnésium et selon le moment. La figure 97 donne un schéma de cette évolution dans le temps pour chacune des solutions.

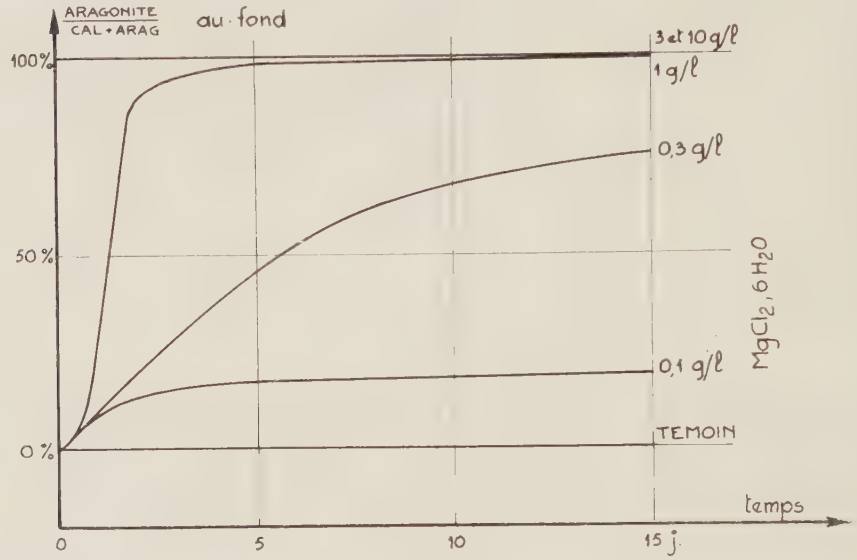


Fig. 97

La couche cristalline superficielle est toujours constituée d'aragonite pure pour les solutions à 3 et 10 g/l de sel de magnésium. Elle est constituée d'un mélange calcite-aragonite pour les autres. Cependant il y a lieu de bien faire la distinction entre une aragonite primaire de formation directe, en aiguilles plus ou moins séparées et une aragonite secondaire telle que nous l'avons définie dans l'étude des cristallisations superficielles. La totalité de l'aragonite de la solution témoin est du type secondaire. La différence de faciès des 2 types rend toute confusion impossible.

L'évolution dans le temps du pourcentage d'aragonite totale dans la couche superficielle pour les différentes teneurs en magnésium est donné en figure 98. L'allure a maximum de la courbe correspondant à 0,1 g/l de sel de magnésium semble due à la formation importante d'aragonite secondaire au début de la précipitation, tant que la teneur encore élevée en calcium permet une précipitation superficielle assez rapide pour que la vatérite puisse apparaître. Si l'on excepte cette particularité l'évolution est comparable à celle du précipité apparu au sein du liquide.

Les courbes de précipitation sont données en figures 99 et 100.

Elles se caractérisent :

1) par l'existence de paliers d'induction croissants avec la teneur en magnésium, indices de vitesses de germination d'autant plus réduites que la teneur en magnésium est plus grande.

2) par un parallélisme remarquable en particulier sur la figure 100 dans la région médiane, indice de vitesse de précipitation assez semblables, lorsqu'elles sont déclenchées.

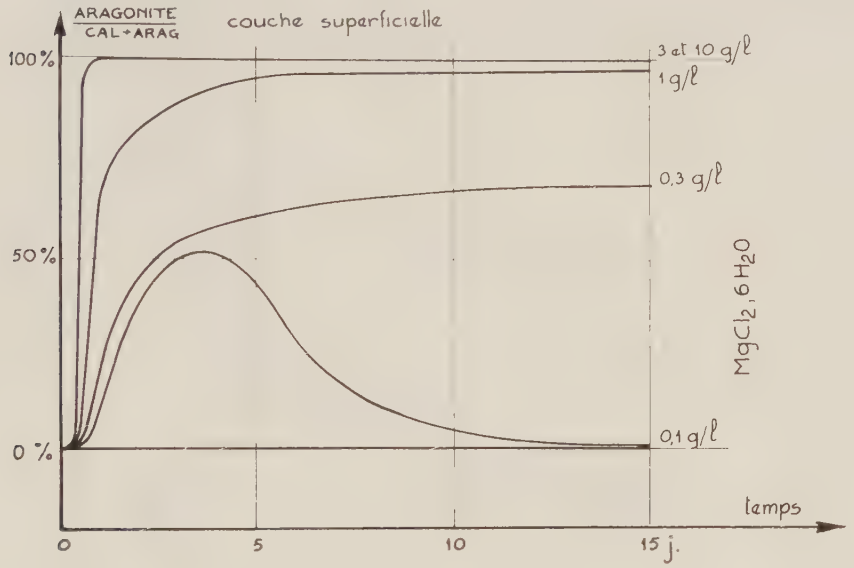


Fig. 98

3) par des valeurs asymptotiques des teneurs en Ca^{++} d'équilibre nettement distinctes. Ceci doit être interprété comme un déplacement des équilibres de dissolution. L'importance du décalage est disproportionnée avec l'effet du sel dû à la présence d'un sel de magnésium et justifiable de la correction de Debye et Huckel. On peut l'interpréter comme l'indice d'une formation de « complexes ».

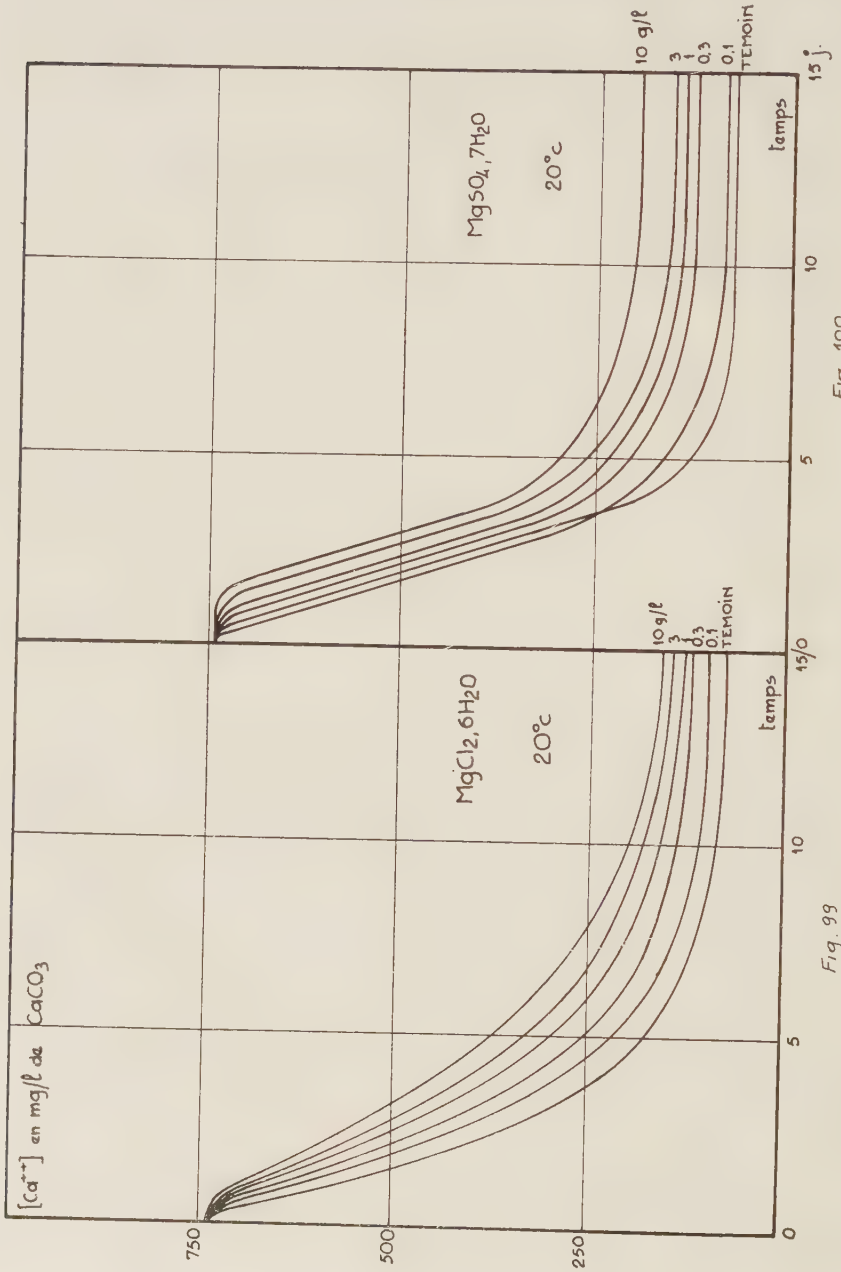
Nous proposerons une interprétation générale de ces observations à la fin de ce paragraphe.

La troisième série d'essais portant sur le magnésium a été faite à 10°C en présence de Cl_2Mg, 6 H_2O aux mêmes concentrations.

Comme on peut le constater en comparant les courbes de précipitations à 20°C et à 10°C (fig. 99 et 101) le phénomène est considérablement ralenti (*).

(*) Il est possible qu'en dehors de l'influence de la température, la désorption du CO_2 envoyé au-dessus des solutions pour bloquer la précipitation durant la mise en température ait, dans une moindre mesure, contribué aussi à ce ralentissement.

La diminution de la vitesse de germination avec l'augmentation de la teneur en magnésium apparaît encore plus clairement qu'à 20°C. Immédiate dans la solution témoin, la précipitation ne s'amorce



qu'après une dizaine de jours dans la solution à 10 g/l de Cl_2Mg, 6 H_2O (**).

Il convient d'insister sur le fait que nous avons voulu seulement faire ici des essais comparatifs. Si l'on change les conditions de précipitation en utilisant des concentrations initiales en carbonate de calcium ou des rapports surface libre/volume très différents (précipitation dans une boite de Pétri par exemple) les vitesses de précipitation et de germination peuvent être très modifiées de ce fait et l'aragonite peut ne pas apparaître dans ces conditions. Pour des

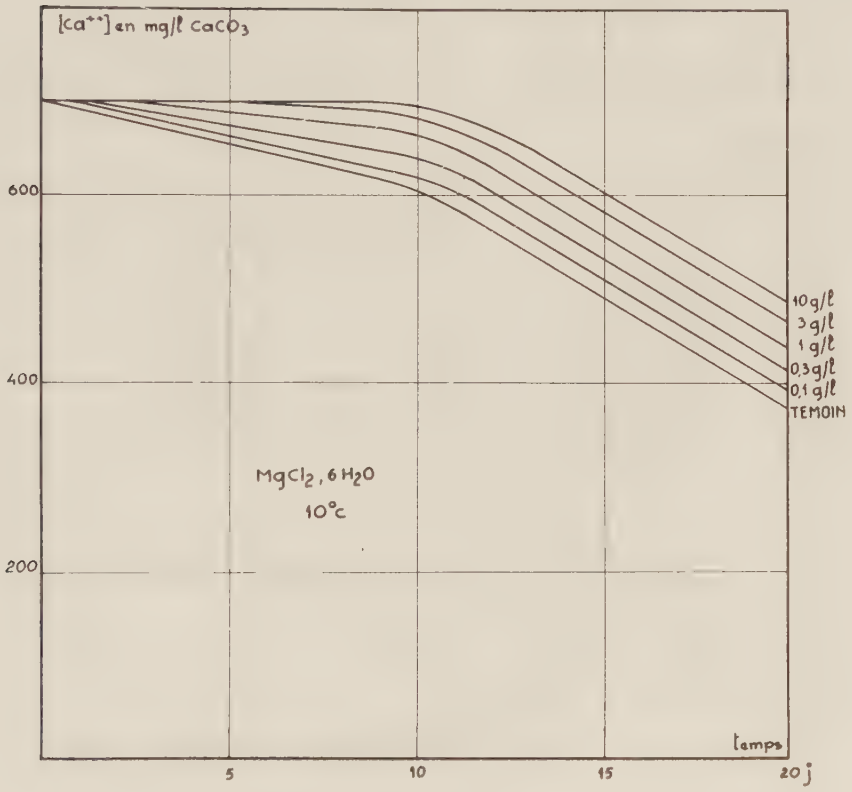


Fig. 101

(**) Les quantités de précipités recueillis entre 2 prélèvements tant en surface qu'au fond des solutions sont beaucoup moins importantes qu'à 20°C mais le partage entre les diverses variétés cristallographiques est sensiblement le même. Il faut toutefois noter que le précipité superficiel de la solution témoin est beaucoup moins riche en vatérite et amas biréfringents générateurs d'Aragonite secondaire qu'à 20°C. (de l'ordre de 5 % au maximum, après 5 jours).

Pour l'ensemble des solutions on constate aussi que l'importance relative des dépôts superficiels et internes est très différente. A 20°C les 2 types de dépôts sont pondéralement d'importance comparable, à 10°C le dépôt superficiel est beaucoup plus important que le dépôt interne.

vitesses nettement augmentées de cette façon, l'aragonite est remplacée par une précipitation de cristaux à faciès hexagonal identique aux précipités obtenus par évaporation rapide de faibles volumes.

En dehors des sels de magnésium, l'influence de divers autres cations a été étudiée : K^+ — Na^+ — Cu^{++} — Zn^{++} — Ni^{++} — Co^{++} — Mn^{++} — Sr^{++} — Cd^{++} — Pb^{++} et Ba^{++}.

Pour la plupart de ces cations, en particulier pour Cu^{++}, Zn^{++}, Pb^{++} et Ba^{++}, on était très vite limité en concentrations par le risque de précipitation du carbonate correspondant, on a donc choisi des concentrations différentes pour tester chaque ion.

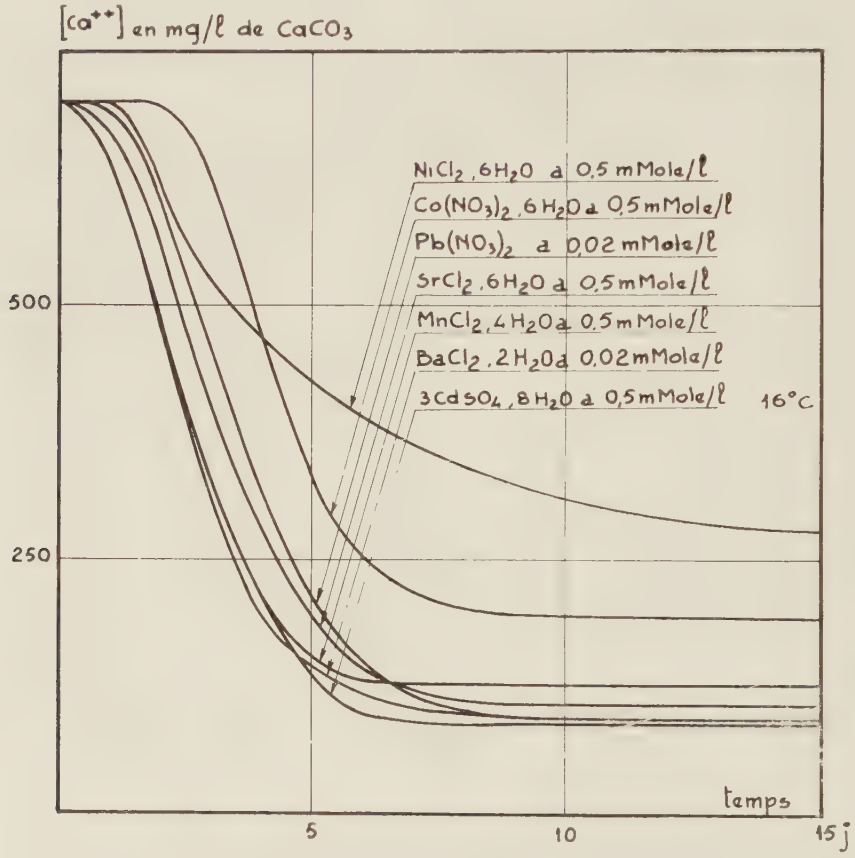


Fig. 102

Les courbes d'évolution sont données sur les figures 102 et 103.

L'augmentation des longueurs de paliers d'induction est surtout nette en présence de Cu^{++} — Zn^{++} — Ni^{++} — Co^{++}. Pour ces cations les dépôts internes sont immédiatement constitués d'aragonite en

fuseau. Les dépôts superficiels présentent un peu de calcite au début mais évoluent eux aussi très vite vers l'aragonite. Avec le cobalt nous avons obtenu, en début de précipitation superficielle de splendides sphérolithes associés à l'aragonite (photo 12 — planche 6).

Le potassium à 0,15 mole/l donne un peu d'aragonite.

Le manganèse à 0,5 mmole/l conduit à des cristallisations de calcite hexagonale tout à fait comparable à celles qui ont été obtenues en présence de magnésium (photo 11 — planche 6).

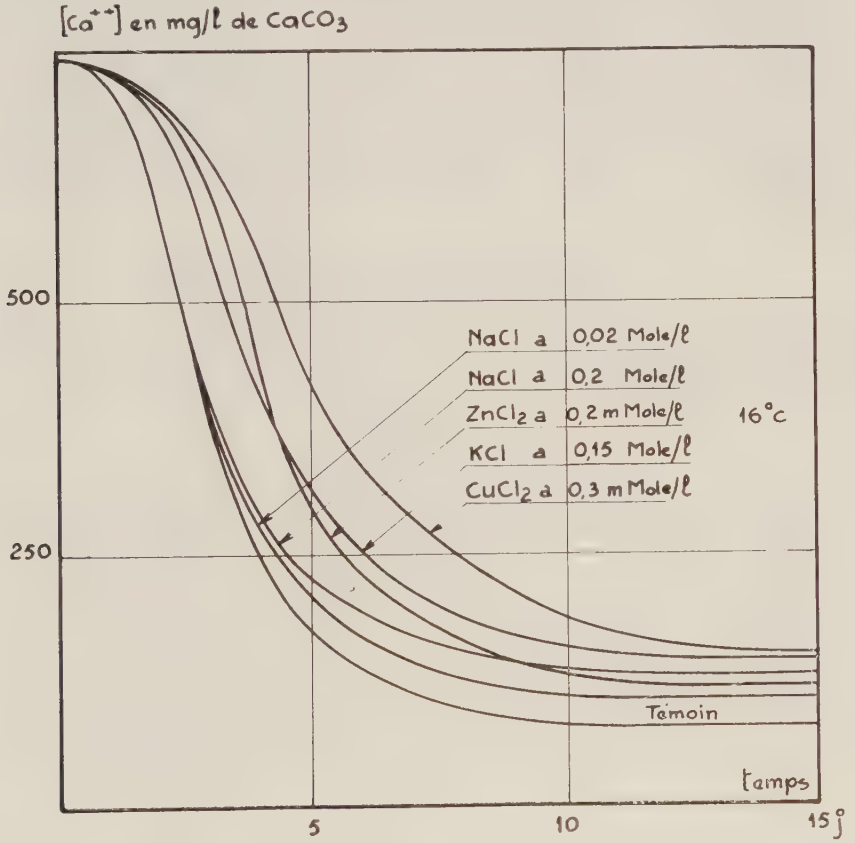


Fig. 103

Les autres ions Sr^{++} — Pb^{++} — Ba^{++} — Cd^{++} et Na^{+}, même à très fortes concentrations, ne donnent que de la calcite dans les dépôts internes. Les courbes d'évolution correspondantes ne présentent pas de palier d'induction très différent de celui de la solution témoin.

On constatera en se référant au tableau 105 que les cations divalents appartenant à la série des carbonates rhomboédriques favorisent l'aragonite.

De la même façon les cations divalents correspondant aux carbonates orthorhombiques favorisent la calcite. Mais il y a 2 exceptions : le cadmium et le manganèse.

Le classement par rayons ioniques croissants apparait donc comme un critère insuffisant pour rendre compte de l'action d'orientation vers l'une ou l'autre forme cristalline.

Ce résultat permet aussi de s'inscrire en faux contre les conclusions de Wrays et Daniels [49] selon lesquelles « c'est une évidence de constater tant au laboratoire que sur le terrain que les ions plus gros que Ca^{++} en s'incluant dans le réseau favorisent l'apparition d'aragonite ».

Tous ces ions sans exception décalent la limite asymptotique de dépôt, on peut vérifier dans les cas du sodium et du magnésium que le décalage croît avec la concentration en ion étranger. La formation de « complexes » semble donc possible avec la plupart des cations.

2) *Essais de précipitations par chute rapide de la pression partielle de CO_2 équilibrante.*

Nous avons effectué une série d'essais de précipitations du carbonate de calcium déclanchées par un balayage gazeux, en présence de sels de magnésium.

Moyens expérimentaux.

Le montage utilisé était celui qui a été décrit au chapitre 3 lors de l'étude expérimentale de la troisième chaîne. Le mélange gazeux avait une pression partielle de CO_2 de $3{,}5.10^{-4}$ atm., son débit était de 4 l/mn pour une cuve contenant 100 cm^3 de solution de teneur initiale 450 mg/l de carbonate de calcium. La température était réglée à 10 ± 0,05°C.

Le magnésium était ajouté sous forme de chlorure hexahydraté à raison de 10,3, 1, 0,3 et 0,1 g /l de ce sel.

Le moment de l'établissement du courant gazeux étant pris comme origine du temps il était procédé au relevé de l'évolution du pH, de la résistivité et de la teneur en calcium. Une lamelle-piège changée périodiquement permettait d'identifier au microscope le précipité obtenu.

Résultats et discussions.

Il est intéressant de comparer les courbes d'évolution de la teneur en calcium pour les diverses teneurs en magnésium (fig. 104).

Comme précédemment la précipitation s'amorce de plus en plus difficilement à mesure que croît la teneur en magnésium. Pour 3 et 10 g/l de Cl_2Mg, 6 H_2O la précipitation ne s'amorce plus spontanément et un palier d'induction apparait. La solution à 10 g/l a résisté à 24 H de barbotage ininterrompu sans précipiter.

Quand la précipitation s'amorce la vitesse de dépôt varie peu avec la teneur en magnésium.

La courbure de la partie inférieure des courbes suggère des teneurs limites dépendant des teneurs en magnésium, bien que la précipitation ait été interrompue très tôt pour des raisons de com-

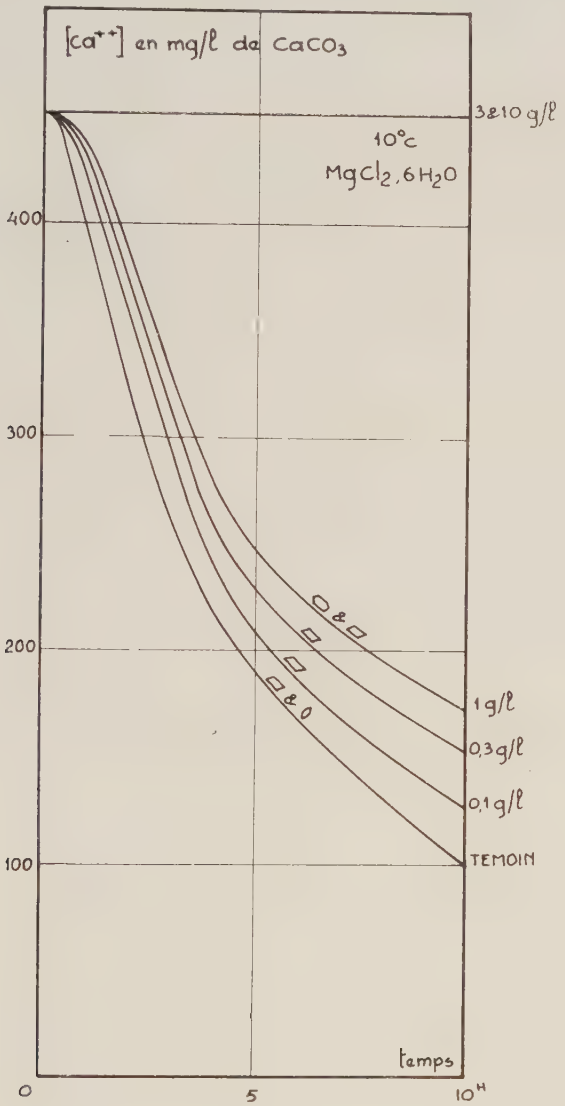


Fig. 104

modité. On retrouve donc sous une autre forme l'ensemble des résultats obtenus précédemment.

Le précipité est constitué de calcite et de vatérite dans l'essai-témoin comme nous l'avons vu au chapitre 3. Pour 0,1 et 0,3 g/l de Cl_2Mg, 6 H_2O, il est seulement constitué de calcite en rhomboèdres et en polyèdres. Pour 1 g/l, la calcite en rhomboèdres est associée à de très beaux cristaux à faciès hexagonal. Il semble que l'apparition de ces derniers soit beaucoup plus liée à l'accroissement de la teneur en magnésium qu'à la variation de la vitesse de précipitation.

Il est intéressant de souligner à propos des solutions à 0,1-0,3 et 1 g/l de Cl_2Mg, 6 H_2O que l'augmentation des vitesses de germination et de précipitation provoquées ici par le brassage des solutions, par rapport à ce qu'elles étaient dans les solutions immobiles conservées dans des béchers à 10°C, n'a pas favorisé la précipitation d'aragonite mais l'a, au contraire, complètement inhibée. Ce résultat est conforme aux observations que nous avons toujours faites et il est en contradiction avec les assertions de certains auteurs selon lesquelles l'agitation du milieu favoriserait la formation de l'aragonite.

Dans les cas où la précipitation est amorcée à la fois par chute de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et évaporation, une diminution de la tension de vapeur saturante des solutions chargées en sel étranger, par rapport à la solution témoin, (à 20° une solution de Cl_2Mg, 6 H_2O à 54,2 g/l a une tension de vapeur saturante qui ne représente que 33 % de la tension de vapeur saturante de l'eau pure) pouvait être invoquée pour expliquer le retard relevé dans la précipitation de la couche superficielle. Cette objection tombe ici puisque l'évaporation ne joue plus aucun rôle notable.

Notons pour terminer que nous avons également effectué une série d'essais en présence de divers sels de sodium pour essayer d'étudier aussi l'influence des anions. Nous avons choisi des sels de sodium en raison de la passivité importante de Na^+, même aux fortes concentrations.

Si l'on excepte les anions susceptibles de précipiter en présence de Ca^{++} (les phosphates en particulier), leur influence sur la vitesse de précipitation est beaucoup plus faible mais non nulle. Nous n'avons rencontré aucun anion orientant le dépôt vers l'aragonite. Par contre, nous avons noté avec certains d'entre eux des modifications importantes du faciès de la calcite précipitée.

En présence de pyruvates en particulier, des cristaux très déchiquetés affectant des formes en « sapins » ont été obtenues.

Il semblerait que des adsorptions sélectives de l'anion sur certains plans réticulaires de la calcite soient à l'origine de ces changements de formes.

La teneur limite en calcium semble peu affectée par les anions par rapport aux solutions témoins. Il semble donc bien que l'augmentation de solubilité constatée soit le fait du cation.

Conclusions.

Quelle que soit, en valeur absolue, l'allure de précipitation du carbonate de calcium, la présence de cations étrangers au système est susceptible de modifier la cinétique du processus. Certains cations divalents, ceux dont le carbonate est rhomboédrique, à l'exception de Sr^{++} et de Mn^{++}, stabilisent la solution en diminuant le pouvoir de germination. Ceci se traduit par l'apparition, sur la courbe de précipitation, d'un palier d'induction dont l'importance croît avec la concentration du cation étranger. On peut lier l'apparition d'aragonite dans le précipité au développement de ce palier, lorsque par ailleurs les conditions imposées au milieu réactionnel conduisent à une germination suffisamment lente en valeur absolue pour que cette variété puisse apparaître (*).

La courbe de précipitation tend, en présence de cations étrangers, vers une teneur limite supérieure à la teneur limite témoin. Cette augmentation de la solubilité qui a été analysée dans la première partie de ce mémoire suggère l'hypothèse de la formation de « complexes » métalliques.

La cinétique des réactions correspondant à ces éventuels composés étant totalement inconnue, ont doit réserver la possibilité d'une modification de l'allure de précipitation liée à leur présence.

Toutefois la modification de la nature du dépôt en faveur de l'aragonite semble se situer au niveau de la germination et du tout début de la croissance des cristaux et elle ne se produit qu'en présence de certains cations, alors que tous ont un effet complexant, ce qui fait douter que l'explication de la modification de variété cristalline se trouve dans cette voie.

Il est bien connu que les phénomènes d'adsorption au niveau des germes de cristallisation, se traduisent par un abaissement du pouvoir germinateur. Une telle adsorption semble effectivement être à l'origine des paliers d'induction relevés ici.

Il faut, en effet, remarquer sur le tableau 105 que tous les cations conduisant à un palier d'induction ont un rayon ionique inférieur à celui du calcium et sont donc susceptibles d'être adsorbés sur la calcite.

Il faut alors expliquer pourquoi les ions Cd^{++} et Mn^{++} pour lesquels cette possibilité existe aussi n'ont aucun effet. On peut songer, pour cela, à comparer les énergies d'hydratation de ces différents ions, pour autant qu'elles soient connues avec précision.

Le tableau 105 montre que l'ordre de classement suit à peu de chose près l'ordre des rayons ioniques.

Si l'on admet que les germes de calcite issus du carbonate de calcium « amorphe » formé initialement peuvent adsorber les ca-

(*) Notons, incidemment, que ces résultats condamnent les précipitations par double décomposition très fréquemment utilisées pour étudier l'aspect cristallographique des précipitations du carbonate de calcium.

tions hydratés, libres dans la solution, il est vraisemblable que le passage de ces germes à l'état sursaturé sera d'autant plus ralenti que la différence des énergies d'hydratation sera grande entre l'ion calcium et l'ion étranger. On peut alors penser que si des germes d'aragonite coexistent avec ceux de calcite au niveau du carbonate amorphe, leur possibilité de passage au stade sursaturé en sera par conséquent favorisée.

Tableau 105.

	Cation	Mg^{++}	Ni^{++}	Co^{++}	Fe^{++}	Zn^{++}	Cu^{++}
Rayons ioniques en Å d'après Evans (94)	Série calcite	0,78			0,83	0,83	
	Série aragonite						
			0,78	0,82			
Chaleurs d'hydrations à 18° C en électrons volts d'après Audubert (90)		21,2	22,4	22,6	21,7	22,9	22,3
	Cation	Mn^{++}	Cd^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Pb^{++}	Ba^{++}
Rayons ioniques en Å d'après Evans (94)	Série calcite	(0,95) 0,91	1,03	1,06			
	Série aragonite			1,06	1,27	1,32	1,43
Chaleurs d'hydrations à 18° C en électrons volts d'après Audubert (90)			20,1	17,7	16,6		15,0

Pour asseoir cette hypothèse il faut supposer alors que le processus de précipitation est composite et associe :

1) un processus de formation de molécules libres en solution de carbonate de calcium, analogue à une réaction en milieu homogène, vraisemblablement suivi d'un regroupement en cristallites comportant un nombre très réduit de molécules et d'une germination à partir de ces amas de molécules conduisant aux 3 variétés cristallines. La formation des molécules libres est très rapidement limité si la croissance, au-delà de leur taille

critique, des germes apparus au niveau des cristallites ne déplace pas l'équilibre dans le sens de cette formation.

2) un processus de croissance des germes souscritiques formés, se faisant à partir des molécules libres et à partir des ions libres de la solution.

Ce schéma est compatible avec la cinétique de décomposition relevée au chapitre 3 pour la zone C et qui s'est révélé être un compromis entre plusieurs processus élémentaires.

L'analyse des précipitations de la zone A nous a par ailleurs permis de constater que la vatérite ne prédominait à l'état de macrocristal qu'au delà d'une vitesse de précipitation limite. On peut donc penser que les germes des 3 variétés préexistent au niveau de la phase amorphe mais que chacune d'elles ne se développe efficacement au delà de sa taille critique que dans un domaine de vitesses de précipitation limité. On peut situer les positions respectives de ces divers domaines comme en figure 106.

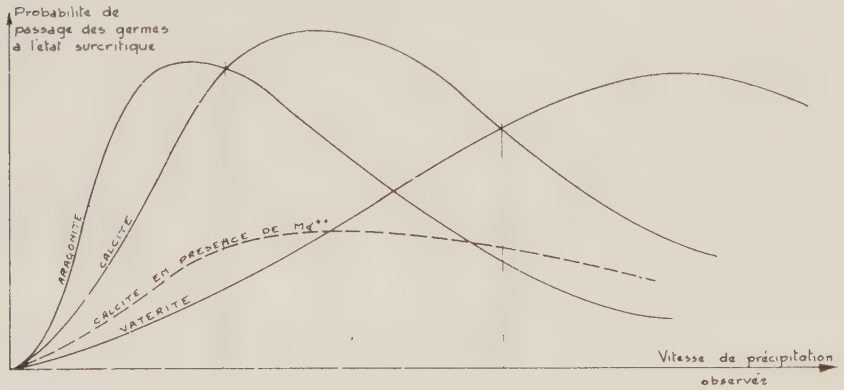


Fig. 106

Les cations adsorbés sur la calcite auraient alors pour effet de réduire la probabilité de passage à l'état surcritique de cette variété, d'autant plus que leur énergie de déshydration est plus grande que celle des ions calcium. Ce déplacement, croissant avec la concentration des ions étrangers dans la solution, devra être plus ou moins important selon les conditions opératoires pour que la probabilité d'apparition de cristaux d'aragonite surcritique devienne comparable puis supérieure à la probabilité d'apparition de cristaux de calcite surcritiques.

Il est possible que, dans nos conditions opératoires, les différences d'énergies d'hydratations du cadmium et du manganèse par rapport à celle du calcium n'aient pas été suffisantes puisque ce sont les plus proches de celle du calcium.

Notons que les germes sous-critiques d'aragonite ont la possibilité d'adsorber les ions dont le rayon leur est supérieur. Les énergies

d'hydratation correspondantes étant inférieures à celles du calcium, cela ne doit pas constituer un frein à leur passage à l'état surcritique.

Précisons enfin que des conditions opératoires différentes, donnant pour le système témoin une vitesse de germination de la calcite notoirement diminuée, permettrait peut-être d'inhiber cette croissance au profit de l'aragonite par addition de Mn^{++} au Cd^{++}.

II — 5 — CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME PARTIE.

Ce travail était motivé par un but précis : l'étude des processus de cristallogénèse des formations carbonatées naturelles. Pour cette raison, tous nos essais ont eu lieu à 10 ou 15° C. Nos conclusions, par conséquent, seront prisonnières de cette zone étroite.

Nous avons proposé une méthode nouvelle d'étude de la vitesse d'évolution des systèmes CO_2—H_2O—carbonates qui se rapproche, dans son principe, des méthodes utilisées dans l'étude des servomécanismes. Elle consiste à fractionner l'ensemble des équilibres physico-chimiques en trois chaînes élémentaires correspondant à ce qui se passe dans la solution et aux deux interfaces solide-liquide et liquide-gaz et à chercher à définir un temps de réponse pour chacune d'elles.

La première chaîne (échanges gaz-liquide) a été abordée expérimentalement pour deux configurations géométriques différentes. Dans le cas des systèmes s'écoulant goutte à goutte, la période de chute conduisant à une mise en équilibre réalisée à 90 % était d'environ 4 heures dans les conditions expérimentales réalisées. Dans le cas de petits volumes liquides non agités la vitesse de mise en équilibre varie énormément selon la position par rapport à la surface libre du point considéré. De quelques minutes pour les couches les plus superficielles, le temps de réponse peut attendre 8 à 10 jours pour les couches profondes.

La deuxième chaîne, (vitesses de réaction en phase liquide), a été abordée par le calcul. A partir des équations cinétiques couramment admises, nous avons développé un calcul du temps de réponse pour une sollicitation instantanée du type fonction « échelon ». Après une revue critique des valeurs numériques des constantes cinétiques disponibles dans la littérature, nous avons pu calculer des temps de réponse variant de quelques secondes à quelques minutes dans les conditions de pH rencontrées dans les solutions naturelles. Nous avons pu vérifier ces équations sur des systèmes dont l'évolution était rendue artificiellement très rapide.

La troisième chaîne d'équilibres (échanges liquide-solide) a été traitée expérimentalement. Une exploration systématique du résultat des évolutions de solutions à l'intérieur d'une zone qui correspond aux teneurs en CO_3Ca et aux pressions partielles de CO_2 habituellement rencontrées dans les conditions naturelles nous a permis de relever leur domaine de métastabilité. Nous avons pu montrer qu'au dehors de cette zone de métastabilité les vitesses de précipitation observées étaient en accord avec un type d'équation établi à partir de la constatation que les ions CO_3^{--} ne représentent qu'une infime partie des ions Ca^{++} présents, et, de la supposition que l'amorce de précipitation se fait donc préférentiellement au niveau des molécules libres en solution où cette disparité n'existe pas. L'apparition, constatée expérimentalement, d'un carbonate amorphe (au sens donné à ce mot dans le texte) constituant la première étape de l'organisation du solide précipité, semble pouvoir s'interpréter comme un embryon d'association des molécules libres, entre elles et en association avec l'eau, prenant le pas sur une germination classique à partir des ions de la solution. Expérimentalement, nous avons pu isoler cette phase amorphe et en suivre l'évolution qui se fait vers la vatérite, laquelle, à son tour, évolue vers un type d'aragonite que nous avons proposé d'appeler secondaire et qui résulte de l'instabilité de la vatérite en milieux aqueux.

Nous avons pu montrer que les diverses variétés allotropiques apparaissent dans certaines limites de vitesses de précipitation nettement hiérarchisées. La vatérite correspond aux plus grandes vitesses, l'aragonite aux plus faibles, la calcite apparaît pour les vitesses intermédiaires.

Les plus faibles vitesses ne sont pas atteintes normalement dans les systèmes naturels et la présence d'ions étrangers inhibant la croissance des germes de calcite est nécessaire pour que l'aragonite se manifeste (aragonite primaire). Le mécanisme de cette inhibition a été discuté.

A l'intérieur de la zone de métastabilité les vitesses de précipitation obtenues ne vérifient plus les équations établies sur l'hypothèse d'un passage initial au carbonate amorphe vraisemblablement parce que les molécules libres en solution n'y sont plus assez nombreuses. Elles ne vérifient pas non plus les équations traduisant le contrôle du dépôt par un phénomène de diffusion simple. Nous pensons que les deux processus pourraient intervenir simultanément. Le pouvoir germinateur peut devenir très faible dans cette région où se situent la majorité des solutions naturelles. Ces solutions ont alors beaucoup plus tendance à nourrir les cristaux déjà existants qu'à donner naissance à de nouveaux individus cristallins. La formation de monocristaux du type « excentriques » correspond à ces conditions. Il n'est plus possible dans la zone de métastabilité de définir *sensu stricto* un temps de réponse du fait de l'apparition d'un palier d'induction dont la longueur dépend en grande partie des hasards de l'amorce de la cristallisation.

L'application de notre méthode conduit à conclure que dans l'évolution des systèmes CO_2—H_2O - CO_3Ca *naturels* la 3e chaîne d'équilibres est toujours la plus lente et contrôle par conséquent l'évolution globale du système lorsque celui-ci évolue vers un dépôt.

Au cours de cette étude, nous avons pu obtenir en présence de magnésium un faciès particulier de la calcite (forme tabulaire hexagonale) et recueillir des indices de la formation d'un hydrocarbonate encore inconnu.

Nous pensons avoir ainsi apporté une contribution utile à la connaissance des mécanismes fondamentaux qui sont à l'origine des formations carbonatées naturelles et d'une façon plus générale à l'étude de tous les processus, naturels ou industriels, où les équilibres des systèmes CO_2—H_2O—carbonate sont impliqués sous une forme ou sous une autre.

Bibliographie.

1. Schloesing (T.) — 1872 — Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. *C. R. Acad. Sci.*, 74, 1552.
2. Schloesing (T.) — 1872 — Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. *C. R. Acad. Sci.*, 75, 70.
3. Bodlander — 1900 — *Z. Physik. Chem.*, 35, 23.
4. Printz (W.) — 1908 — Cristallisations des Grottes de Belgique. *Nouv. Mem. Soc. Belg. Miner.*, 4e série. 3.
5. Johnston (J.) et Willamson (E. D.) — 1916 — The complete solubility curve of calcium carbonate. *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 975.
6. Johnston (J.), Merwin (H. E.) et Willamson (E. D.) — 1916 — The several forms of calcium carbonate. *Amer. J. Of. Sci.*, 41, 473.
7. Backstrom (H. L. J.) — 1921 — Uber die affinitat der aragonit-calcit. Umwandlung. *Z. Phys. Chem.*, 97, 179.
8. Shipley (J. W.) et Mac Haffie (Y. R.) — 1923 — The limits of hydrogen ion concentration as determined by electrometric titrations in water solutions of carbon dioxide, calcium sulphate and calcium carbonate. *J. Soc. Chem. Indust.*, 62, 311.
9. Johnston (J.), Bray (U. B.) et Walter (A. C.) — 1927 — Equilibrium in solutions of Alkali carbonates. *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1235.
10. Riou (P.) et Lortie (L.) — 1928 — Influence de quelques substances colloïdales sur la vitesse d'absorption du gaz carbonique par les solutions de carbonate neutre de sodium. *C. R. Acad. Sci.*, 186, 1543.
11. Frear (G. L.) et Johnston (J.) — 1929 — The solubility of calcium carbonate (calcite) in aqueous solutions at 25°. *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2082.
12. Orlov (J. E.) — 1930 — Uber ein wahres mab der aggressivität natürlicher wässer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 191, 87.
13. Tillmans (J.) — 1932 — Die chemische Untersuchung von Wasses und Abwasser. 2e Ed. Knappe-Halle.
15. Tillmans (J.) — 1932 — Chemische Technische. Untersuchungs methoden. Springer-Berlin.
15. Stumper (R.) — 1935 — La cinétique et la catalyse de la décomposition du bicarbonate de calcium en solution. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 44, 176.
16. Langelier (W. F.) — 1936 — The Analytical control of anti-corrosion water treatment. *J. Amer. Water Works Ass.*, 28, 1500.

17. Gortikov (V. M.) et Panteleva (L. I.) — 1937 — Kinetics of solvation of calcium carbonate. *J. Gen. Chem. USSR*, 7, 56. (A.T.S. Translation 99 EIR).
18. Franquin (J.) et Marecaux (P.) — 1938 — Etude de l'équilibre $CO_3Ca—CO_2—H_2O$. Théorie des eaux douces. C. R. 18e Cong., Chimie Ind. Nancy.
19. De Martini (F. E.) — 1938 — Corrosion and the Langelier calcium carbonate saturation index. *J. Amer. Water Works Ass.* 30, 85.
20. Langelier (W. F.) et Hoover (C. P.). — Practical Application of the Langelier method. *J. Amer. Water Works Ass.*, 30, 1806.
21. Harned (H. S.) et Schole (S. R.) — 1941 — Deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique. *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1706.
22. Greenwald (I.) — 1941 — The dissociation of calcium and magnesium carbonates and bicarbonates. *J. of Biol. Chem.*, 141, 789.
23. Larson (T. E.) et Buswell (A. M.) — 1942 — Calcium carbonate saturation index and alkalinity interprétations. *J. Amer. Water Works. Ass.*, 34, 1667.
24. Manfredi (A.) — 1942 — Nuovi rilievi interno al fenomeno piccardi. *Gaz. Chim. Italiana*, 72, 529.
25. Hirsch (A. A.) — 1942 — A slide rule for carbonate equilibria and alkalinity in water supplies. *Ind. Engng. Chem.*, 14, 943.
26. Pourbaix (M.) — 1945 — Etude graphique du traitement des eaux par la chaux. *Bull .Soc. Chim. Belg.*, 54, 10.
27. Bihet (O. L.) — 1945 — Solubilité de la calcite et agressivité des eaux. *Ann. du Centre Belg. Etude Eaux*, 3, 109.
28. Bates (R. G.) et Acree (S. F.) — 1945 — pH of aqueous mixtures of potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate O° to 60°C. *J. of Research of Nat. Bur. of Stand.*, 34, 374.
29. Langelier (W. F.) — 1946 — Etude de l'indice de saturation. Influence de la température. *J. Amer. Water Works Ass.*, 38, 179.
30. Faivre (R.) — 1946 — Recherches sur les conditions physico-chimiques de précipitation des trois formes cristallines du carbonate de calcium préparé par double décomposition du chlorure de calcium et du carbonate de sodium. *C. R. Acad. Sci.*, 222, 140.
31. Nasanen — 1946 — Deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique. Suomen Kemistil, 19, 90.
32. Lucas (G.) — 1947 — Quelques observations sur la vatérite cristallisée, sa préparation et sa transformation en calcite. *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 70, 185.
33. Stumper (R.) et Classen (F.) — 1947 — Sur la détermination de l'ordre de quelques réactions chimiques hétérogènes. *C. R. Acad. Sci.*, 224, 1222.
34. Stumper (R.) et Classen (F.) — 1949 — Cinétique et catalyse de la réaction $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2H_2O$. *C. R. Acad. Sci.*, 228, 83.
35. Dixon (B. E.) et Russel (A. A. W.) — 1950 — The absortion of carbon dioxide by liquid drops. *J. Soc. Chem. Ind.*, 69, 284.
36. Faivre (R.) et Wallaeys (R.) — 1950 — Sur les transformations de la vatérite naissante au contact de sa liqueur-mère. *C. R. Acad. Sci.*, 231, 285.
37. Brook (R.), Clark (L. M.) et Thurson (E. F.) — 1950 — Calcium carbonate and its hydrates. *Trans. Roy. Soc. London*, A 243, 145.
38. De Keyser (W. L.) et Degueldre (L.) — 1950 — Contribution à l'étude de la formation de la calcite, aragonite et vatérite. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59 ,40.
39. Bircumshaw (L. L.) et Riddiford (A. C.) — 1952 — Transport control in heteregeneous reactions. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 6, 157.
40. Jamieson (J. C.) — 1953 — Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. *J. Chem. Phys.*, 21, 1385.

41. Schmitt (M.) et Schmitt (C.) — 1954 — Etude du système chaux-carbonate de calcium-gaz carbonique-eau. *C. R. Acad. Sci.*, 238, 338.
42. Dixon (B. E.) et Swallow (J. E. L.) — 1954 — Use of liquid films in the study of the absorption of gazes by drops. *J. Applied Chem.*, 4, 86.
43. Murray (J. W.) — 1954 — The deposition of calcite and aragonite in caves. *Journ. of Geol.*, 62, 481.
44. Pobeguin (T.) — 1954 — Contribution à l'étude des carbonates de calcium. Précipitation du calcaire dans les végétaux. Comparaison avec le monde animal. *Ann. des Sci. Nat. Bot.*, 11e série, 30.
45. Curl (R. L.) — 1962 — The Aragonite-calcite problem. *Nat. spéléo. Soc. Bull.*, 24, 57.
46. Graf (D. L.) et Lamar (J. E.) — 1955 — Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks. *Economic Geol. Fiftieth Anniversary*. Vol. 639.
47. Schmitt (C.) — 1955 — Contribution à l'étude du système chaux-carbonate de calcium-acide carbonique-eau. Thèse, Rennes, Série B, n° 12.
48. Gradzinski (R.) et Randomski (A.) — 1956 — Cavern deposits of « Rock milk » in the szczelina chocholowska cave. *Ann. Soc. Geol. Pologne*, 2, 63.
49. Wray (J. L.) et Daniels (F.). — Precipitation of calcite and aragonite. *J. of the Amer. Chem. Soc.*, 79, 2031.
50. Erga (O.) et Terjesen (S. G.) — 1956 — Kinetics of the heterogeneous reaction of calcium bicarbonate formation, with special reference to copper ion inhibition. *Acta Chem. Scand.*, 10, 872.
51. Roques (H.) — 1956 — Sur l'existence d'un gradient karstique des pressions partielles de l'acide carbonique. *C. R. Acad. Sci.*, 242, 3100.
52. Zeller (E. J.) et Wray (J. L.) — 1956 — Factors influencing precipitation of calcium carbonate. *Bull. of Amer. Ass. of Petrol. Geolog.*, 40, 140.
53. Pobeguin (T.) — 1957 — Reproduction expérimentale de concrétions de carbonate de calcium. *Ann. Speleo.*, 12, 5.
54. Geze (B.) — 1957 Les cristallisations excentriques de la grotte de Moulis. Ed. du C.N.R.S.
55. Dixon (B. E.) et Hands (G. C.) — 1957 — Desorption et absorption of gazes by drops during impact. *J. Applied. Chem.*, 7, 342.
56. Maronny (G.) et Valensi (G.) — 1957 — 75e Colloque du C.N.R.S. Electrochimie. Paris 187.
57. Doremus (R. H.) — 1958 — Precipitation Kinetics of ionic salts From solution. *J. Phys. Chem.*, 62, 1068.
58. Silman (J. F. B.) — 1958 — The Stabilities of some ozodized copper minerals in aqueous solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. Thèse de Ph. Doct. Division Géologie-Université de Harvard.
59. Weyl (P. K.) — 1958 — The solution kinetics of calcite. *Journ. of géol.*, 66, 163.
60. Geze (B.) et Pobeguin (T.) — 1958 — Contribution à l'étude des concrétions carbonatées. Actes du 2e Cong. Int. de Speleo. Bari, p. 396.
61. Kitano (Y.) et Kawasaki (M.) — 1958 — Behavior of strontium ion in the proces of calcium carbonate separation from bicarbonate solution. *J. of Earth Sciences. Nagoya University*, 6 ,63.
62. Roques (H.) — 1959 — Sur la répartition du CO_2 dans les karsts (1er mémoire). *Ann. de Speleo.*, 14, 9.
63. Carbonnel (L.) — 1959 — Le système ternaire eau-potasse-carbonate de potassium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11-12, 1890.
64. Lippmann (F.) — 1960 — Versuche zur aufklärung der bildungs bedingungen von calcit und aragonit. *Fortschr. Mineralogie*, 38, 156.
65. Kern (R.) et Gindt (R.) — 1960 — Problèmes de cristallogenèse. *Bull. Soc. Chim. France*, 8-9, 1465.

66. Duc-Mauge (C.) et Gole (J.) — 1961 — Etude de la précipitation des différents carbonates de magnésium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8-9, 1943.
67. Maronny (G.) — 1961 — pH des mélanges de carbonate de lithium, bicarbonate de potassium et chlorure de potassium. Communication présentée à la séance du 25-2-61 de la section de Poitiers de la Société Chimique de France. Analyse dans *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 893.
68. Garrels (R. M.), Thompson (M. E.) et Siever (R.) — 1961 — Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *Amer. J. of Sci.*, 259, 24.
69. Gelinos (A. G.) et Carotti (A. A.) — 1961 — The isolation of etherated carbonic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 752.
70. Laloi (L.) — 1961 — Ambiguïté de la notion de pH. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8-9, 1663.
71. Genin (G.) — 1961 — Le traitement des eaux par champ magnétique. *Chaleur et Industrie*, 435, 291.
72. Black (A. P.) et Christman (R. F.) — 1961 — Electrophoretic studies of sludge particles produced in lime-soda softening. *J. Amer. W. W. Ass.*, 53, 737.
73. Terjesen (S. G.), Erga (O.), Thorsen (G.) et Ve (A.) — 1961 — The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.*, 14, 277.
74. Roques (H.) — 1961 — Eléments pour une cinétique des phénomènes karstochimiques. *Ann. de Spéléo.*, 16, 329.
75. Roques (H.) — 1962 — Considérations théoriques sur la chimie des carbonates (1er mémoire). *Ann. de Spéléo.*, 17, 11.
76. Roques (H.) — 1962 — Considérations théoriques sur la chimie des carbonates. (2e mémoire). *Ann. de Spéléo.*, 17, 241.
77. Roques (H.) — 1962 — Considérations théoriques sur la chimie des carbonates (3e mémoire). *Ann. de Spéléo.*, 17, 463.
78. Roques (H.) — 1962 — Appareillages pour le dosage de CO_2 dans les mélanges gazeux. *Ann. de Spéléo.*, 17, 455.
79. Kitano (Y.) et Hood (D. W.) — 1962 — Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. *J. of the Oceanographical Society of Japan*, 18, 35.
80. Kitano (Y.), Park (K.) et Hood (D. W.) — 1962 — Pure aragonite synthesis. *J. of Geophysical Research*, 67, 4873.
81. Kitano (Y.) — 1962 — A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect *Bull. of the Chemic. Soc. of Japan*, 35, 1980.
82. Kitano (Y.) — 1962 — The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bull. of the Chemic. Soc. of Japan*, 35, 1973.
83. Graf (D. L.) et Bradley (W. F.) — 1962 — The crystal structure of huntite, $Mg_3\ Ca\ (CO_3)_4$. *Acta Cristallographica*, 15, 238.
84. Melon (J.) et Bourguignon (P.) — 1962 — Etude des mondmilchs de quelques grottes de Belgique. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, LXXXV, 234.
85. Fisher, (J. R.) — 1962 — On the formation of calcite et aragonite : A review. *The Netherworld News*, 103.
86. Bourguignon (P.) et Melon (J.) — 1963 — Cristallisation et corrosion de calcites flottantes en grotte. *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 86, 351.
87. Roques (H.) — 1963 — Sur la répartition du CO_2 dans les karsts (2e mémoire). *Ann. de Spéléo.*, 18, 11.
88. Roques (H.) — 1963 — Etude Physico-Chimique des eaux d'alimentation de quelques formations carbonatées. *Ann. de spéléo.*, 18, 26.
89. Tranquard (A.) — 1964 — Le système ternaire eau-soude-carbonate de sodium. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 264.

Ouvrages généraux.

90. Audubert (R.) — 1955 — Les ions en solutions. P.U.F., Paris.
91. Bockris et Kortum — 1952 — Texbook of Electrochemistry. Elsevier Pub., London.
92. Charlot (G.) — 1949 — Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative. Paris, Masson.
93. Emschwiller (G.) — 1951 — Traité de Chimie-Physique. P.U.F., Paris.
94. Evans (R. C.) — 1954 — Chimie et Structure cristalline. Dunod, Paris.
95. Gay (R.) — 1961 — Cours de cristallographie. Gauthier-Villars, Paris.
96. Lacroix (A.) — 1962 — Minéralogie de la France. Blanchard.
97. Christophe-Michel-Levy (M.) — 1959 — Tableaux des minéraux des roches. Ed. du CNRS.
98. Charlot (G.) et Bezier (D.) — 1954 — Méthodes électrochimiques d'analyse. Masson, Paris.
99. Ass. Intern. des hydrogéologues — Dureté de l'eau. Volume I. Ed. Cebedoc. Flemalle Grande, Belgique.

	Liste chronologique des principales déterminations de constantes cinétiques.			Méthode
100	Mac Bain	*J. Chem. Soc. London*	1912, **101**, 814	
101	Vorlaender et Stube	*Berichte der deutch. chem. Ges.*	1913, **46**, 172	
102	Thiel	*Berichte der deutch. chem. Ges.*	1913, **46**, 241	
103	Thiel et Strohecker	*Berichte der deutch. chem. Ges.*	1914, **47**, 945	
104	Thiel et Strohecker	*Berichte der deutch. chem. Ges.*	1914, **47**, 1061	
105	Thiel	*Z. Fur. Elektrochem.*	1916, **22**, 423	
106	Pusch	*Z. Fur. Elektrochem.*	1916, **22**, 206	
107	Pusch	*Z. Fur. Elektrochem.*	1916, **22**, 293	
108	Faurholt	*J. Chimie Physique*	1924, **21**, 400	Chimique
109	Saal	*Rec. Trav. Chim.*	1928, **47**, 264	Rapid Flow
110	Brinkman-Margaria et Roughton	*Phil. Trans. Roy. Soc.*	1933, **A232**, 65	Manométrique
111	Stadie et O'Brien	*J. Biol. Chem.*	1933, **103**, 521	Manométrique
112	Roughton	*Proc. Roy. Soc. London*	1936, **155**, 269	Rapid Flow
113	Roughton et Booth	*Biochem. J.*	1938, **32**, 2049	Manométrique
114	Kiese et Hasting	*J. Biol. Chem.*	1940, **132**, 267	Manométrique
115	Mills et Urey	*J. Amer. Chem. Soc.*	1940, **62**, 1019	Isotopique
116	Roughton	*J. Amer. Chem. Soc.*	1941, **63**, 2930	Rapid Flow
117	Roughton et Pinsent	*Trans. Farad. Soc.*	1951, **47**, 263	Manométrique
118	Dalziel	*Biochem. J.*	1953, **55**, 79	Rapid Flow
119	Pearson-Pinsent-Roughton	*Trans. Farad. Soc.*	1956, **52**, 1512	Stopped Flow
120	Meier et Schwarzembach	*Helv. Chim. Acta*	1957, **40**, 907	Stopped Flow
121	Sirs	*Trans. Farad. Soc.*	1958, **54**, 201	Stopped Flow
122	Scheurer-Brownell-Lu Valle	*J. Phys. Chem.*	1958, **62**, 809	Stopped Flow
123	Himmelbleau et Babb	*A. I. Ch. E. Journal*	1958, **4**, 143	Isotopique
	Travaux traitant des méthodes de déterminations des constantes cinétiques.			
124	Roughton et Hartridge	*Proc. Roy. Soc. London*	1923, **104**, 376	Rapid Flow
125	Roughton et Hartridge	*Proc. Camb. Ph. Soc.*	1924, **22**, 426	Rapid Flow
126	Roughton	*Proc. Roy. Soc. London*	1930, **126**, 439	Rapid Flow
127	Roughton	*Proc. Roy. Soc.*	1934, **B115**, 473	Stopped Flow
128	Roughton et Bateman	*Biochem. J.*	1935, **29**, 2622	Rapid Flow
129	Roughton et Millikan	*Proc. Roy. Soc. London*	1936, **155**, 258	Rapid Flow
130	Millikan	*Proc. Roy. Soc. London*	1936, **155**, 277	Rapid Flow
131	Chance	*J. Franklin Instit.*	1940, **229**, 455	Rapid Flow
132	Chance	*J. Franklin Instit.*	1940, **229**, 613	Rapid Flow
133	Chance	*J. Franklin Instit.*	1940, **229**, 737	Rapid Flow
134	Roughton	*J. Biolog. Chem.*	1941, **141**, 129	
135	Urey et Grieff	*J. Amér. Chem. Soc.*	1955, **57**, 321	Isotopique

Liste chronologique des principaux travaux se rapportant aux déterminations des Produits de solubilité des Carbonates de Calcium et de Magnésium

136	Schlœsing	*C. R. Acad. Sc.*	1872, **74**, 1552
137	Schlœsing	*C. R. Acad. Sc.*	1872, **75**, 70
138	Engel	*Ann. Chim. Phys.*	1888, **13**, 348
139	Engel	*Ann. Chim. Phys.*	1888, **13**, 353
140	Rindel	*Z. Phys. Chem.*	1893, **12**, 239
141	Treadwel et Reuter	*Z. Anorg. U. Allg. Chem.*	1898, 170
142	Foote	*Z. Phys. Chem.*	1900, **33**, 740
143	Mayer et Kleiner	*J. Gasbel U. Wasserversg*	1907, 21
144	Mac Coy et Smith	*J. Amer. Chem. Soc.*	1911, **33**, 468
145	Kenbal	*Philos. Mag. And. J. Of. Sc.*	1912, **23**, 958
146	Tillmans et Heublein	*Gesundheitsingenieur*	1912, **34**, 669
147	Wells	*J. Wash. Acad. Sci.*	1915, **5**, 617
148	Johnston	*J. Amer. Chem. Soc.*	1915, **37**, 2001
149	Warinsky et Kourapatwinska	*J. Chimie Physique*	1916, **14**, 328
150	Johnston et Williamson	*J. Amer. Chem. Soc.*	1916, **38**, 975
151	Kolthoff	*Z. Nahr. Gemussm.*	1921, **41**, 97
152	Kolthoff	*Z. Nahr. Gemussm.*	1922, **43**, 184
153	Backstrom	*Z. Phys. Chem.*	1921, **97**, 179
154	Mitchell	*J. Chem. soc. Lond.*	1923, **123**, 1887
155	Haennel	*J. Prakt. Chem.*	1924, **107**, 165
156	Walter-Bray-Johnston	*J. Amer. Chem. Soc.*	1927, **49**, 1235
157	Frear et Johnston	*J. Amer. Chem. Soc.*	1929, **51**, 2082
158	Kline	*J. Amer. Chem. Soc.*	1929, **51**, 2093
159	Langelier	*J. Amer. Water Works Ass.*	1936, **28**, 1500
160	Emschwillier et Charlot	*Bull. Soc. Chim. Fr.*	1939, **VI**, 1088
161	Miller	*Amer. J. Of. Sciences*	1952, **250**, 161
162	Schmitt	*Thèse-Rennes*	1955 Série B. n° d'ordre 12.
163	Troilius	*Tek. Tidskr.*	1958, **88**, 211
164	Weyl	*Geochim. et Cosmochim. Acta*	1959, **17**, 214

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

Problèmes posés par l'optimalisation d'une unité chimique industrielle. Cas du reforming catalytique

Vu et Approuvé :
Toulouse, le 4 juin 1964.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
E. DURAND.

Vu et Permis d'Imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Toulouse,
A. LOYEN.

Achevé d'imprimer le 10 octobre 1964.

M. Declume, Imprimeur, Lons-le-Saunier. — 612-64-185
Octobre 1964 « Dépôt légal 4e trimestre 1964 — N° 5560 ».